



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Vitória Gil Padrão Couto

Estratégias de melhoria de propriedades de compósitos de polietileno e cortiça por Moldação Rotacional

Dissertação de Mestrado

Mestrado Integrado em Engenharia de Polímeros

Trabalho efetuado sob a orientação de

Professora Doutora Carla Martins

Outubro de 2019

DIREITOS DE AUTORE E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.

Licença concedida aos utilizadores deste trabalho



Atribuição CC BY

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Agradecimentos

A realização deste projeto só foi possível graças ao contributo de várias pessoas às quais deixo aqui o meu sincero agradecimento, em particular:

À minha orientadora, Professora Carla Isabel Martins, pelo apoio, aconselhamento, disponibilidade e encorajamento prestados para fazer mais e melhor ao longo de todo o projeto.

Aos meus colegas, Naima Naffati, Nicu Cotorobai e Sara Ribeiro, pela ajuda prestada durante a fase experimental do trabalho.

À *Amorim Cork Composites* pelo material fornecido, nomeadamente o subproduto e o compósito de cortiça, permitindo assim o desenvolvimento do projeto.

À minha mãe e ao meu irmão, por terem feito tudo para me proporcionarem a oportunidade de investir no meu futuro, pela presença em todos os momentos e por terem sempre uma palavra de motivação e encorajamento. Ao João Escaleira por todo o apoio, calma e força que sempre me transmitiu.

Este trabalho foi realizado no âmbito do projeto *ROTMI - RoTMI – Rotomolding Technology and Materials Innovations*, código da operação POCI-01-0247-FEDER-33095, cofinanciado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER) através do Programa Operacional Competitividade e Internacionalização no âmbito do Programa “Portugal 2020”, nos termos do aviso da candidatura n.º 03/SI/2017.

A todos, muito obrigada!

Resumo

Na busca de soluções sustentáveis de modo a reduzir o consumo de recursos provenientes de fontes não renováveis, os materiais naturais surgem como alternativas de baixo impacto ambiental. A cortiça é reutilizável e reciclável, possui excelentes propriedades acústicas e térmicas, é impermeável a líquidos e gases e oferece um aspeto visual e toque únicos que a tornam difícil de ser substituída por materiais sintéticos. A partir da reutilização dos subprodutos resultantes da transformação da cortiça, surge a criação de compósitos em que a cortiça é incorporada em matrizes poliméricas, o que permite aliar as propriedades ecológicas ao bom desempenho mecânico dos materiais poliméricos.

No âmbito do projeto *ROTM* e com o objetivo de criar um produto sustentável, estético e funcional por moldação rotacional, estudaram-se diferentes composições de materiais e condições de processamento, bem como os seus efeitos nas propriedades finais das peças.

Foram produzidas peças de polietileno com cortiça incorporada a várias temperaturas do ar dentro do molde (PIAT) por moldação rotacional. A elevada porosidade observada após o processo de moldação rotacional e a falta de compactação entre os dois materiais geram baixas propriedades mecânicas. Assim, surgiu a necessidade de avaliar estratégias de melhoria, como a utilização de um compósito pré-extrudido de polietileno e cortiça e também de peças bicamada.

Os compósitos desenvolvidos foram submetidos a ensaios de caracterização estética (análise da cor), química (avaliação da composição química), térmica (perda de massa com a temperatura), física (massa volúmica e ângulos de contacto), dimensional, morfológica (microscopia) e mecânica (resistência ao impacto).

Os resultados mostram que com o aumento da temperatura do ar no interior do molde (PIAT) há alteração da cor da cortiça, embora não haja alteração nas propriedades mecânicas das peças. Com compósito extrudido não se verifica uma melhoria das propriedades mecânicas e é perdida a estética da cortiça, por isso, revela não ser uma estratégia vantajosa. Pelo contrário, a incorporação de uma segunda camada é uma excelente alternativa para se obterem peças com o aspeto da cortiça e com boas propriedades mecânicas.

Palavras-chave: Compósitos, Cortiça, Moldação Rotacional, Polietileno

Abstract

In the search for sustainable solutions to reduce resource consumption from non-renewable sources, natural materials emerge as alternatives with low environmental impact.

Cork is reusable and recyclable and has excellent acoustic and thermal properties; it is impermeable to liquids and gases, and offers a unique look and touch that makes it difficult to be replaced by synthetic materials. From the reuse of by-products resulting from the transformation of cork, composites are created in which cork is incorporated into polymeric matrices, which allows the combination of the ecological properties with the good mechanical performance of the polymeric materials.

Within the scope of the *ROTM* project and aiming to create a sustainable, aesthetic and functional product by rotational moulding, different material compositions and processing conditions were studied, as well as their effect on the final properties of the pieces.

Pieces of polyethylene with cork incorporated at various peaks of internal air temperature (PIAT) were produced by rotational molding. The high porosity observed after the rotational moulding process and the lack of compaction between the two materials generate low mechanical properties. Thus, it was necessary to evaluate improvement strategies, such as the use of a pre-extruded polyethylene and cork composite and also bilayer pieces.

The composites developed were submitted to aesthetic (colour analysis), chemical (evaluation of chemical composition), thermal (mass loss with temperature), physical (density and contact angles), dimensional, morphological (microscopy) and mechanical (impact resistance) tests.

The results show that with the increase of the peak of internal air temperature (PIAT) there is a change in the cork colour, although there is no change in the mechanical properties of the pieces. With extruded composite there is no improvement in the mechanical properties and the aesthetics of cork is lost, so it turns out not to be a beneficial strategy. On the contrary, the incorporation of a second layer is an excellent alternative to obtain cork-looking pieces with good mechanical properties.

Keywords: Composites, Cork, Rotational Moulding, Polyethylene

Índice

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	iv
Abstract.....	v
Índice de Figuras.....	ix
Índice de Tabelas	xvi
Lista de Abreviaturas, Siglas e Acrónimos	xviii
Capítulo I – Introdução	1
1.1. Enquadramento.....	1
1.2. Organização da dissertação	3
Capítulo II – Conceitos teóricos.....	5
2.1. Moldação Rotacional.....	5
2.1.1. Etapas do processo	6
2.1.2. Controlo do processo e efeito nas propriedades das peças	7
2.1.3. Materiais	12
2.2. Compósitos de cortiça	14
2.3. A cortiça.....	19
2.3.1. Produção nacional de cortiça.....	21
2.3.2. Principais características da cortiça	22
2.3.3. Estrutura celular e composição química da cortiça.....	22
2.4. Objetivos da dissertação	31
Capítulo III – Componente Experimental	34
3.1. Matérias-primas.....	34
3.1.1. Matrizes poliméricas.....	34
3.1.2. Cortiça	35
3.2. Processamento das peças	36
3.2.1. Máquina de moldação rotacional	36
3.2.2. Molde utilizado	37
3.2.3. Monitorização da temperatura	37
3.3. Composição de materiais e condições de processamento	38
3.4. Técnicas de caracterização.....	41
3.4.1. Avaliação da cor	41
3.4.2. Caracterização química	42
3.4.2.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de <i>Fourier</i> (FTIR).....	42
3.4.3. Caracterização térmica.....	43
3.4.3.1. Análise termogravimétrica	43

3.4.4. Caraterização física	44
3.4.4.1. Massa volúmica	44
3.4.4.2. Ângulos de contacto	44
3.4.5. Caraterização dimensional.....	45
3.4.6. Caraterização morfológica	46
3.4.6.1. Macroscopia digital.....	46
3.4.6.2. Microscopia eletrónica de varrimento	46
3.4.7. Caraterização mecânica	47
3.4.7.1. Teste ao impacto <i> Izod</i>	47
3.4.7.2. Teste ao impacto por queda dardo.....	48
 Capítulo IV – Apresentação e discussão de resultados.....	50
4.1. Análise da processabilidade de peças em PEMD/cortiça	50
4.2. Estudo do efeito da temperatura e do tempo nas alterações da cor na cortiça	58
4.3. Análise das propriedades de peças em PE/cortiça	64
4.3.1. Efeito da incorporação de cortiça na massa volúmica dos compósitos	64
4.3.2. Ângulos de contacto da superfície das peças	65
4.3.3. Propriedades mecânicas ao impacto.....	67
4.3.4. Morfologia das peças.....	70
4.4. Avaliação de estratégias para melhoria das propriedades mecânicas	73
4.4.1. Processamento de peças em compósito PE/cortiça pré-extrudido	73
4.4.2. Análise das propriedades.....	76
4.4.2.1. Propriedades mecânicas ao impacto.....	77
4.4.2.2. Morfologia das peças.....	80
4.4.3. Processamento de peças bicamada.....	81
4.4.3.1. Análise das propriedades.....	85
4.4.3.2. Propriedades ao impacto	87
 Capítulo V – Conclusões	89
 Capítulo VI – Propostas de trabalhos futuros	91
 Capítulo VII – Bibliografia.....	92
 Anexos.....	97
Anexo I – Ficha Técnica PEMD.....	97
Anexo II – Fichas Técnicas que compõem as matrizes poliméricas de PEBD/cortiça pré-extrudido.....	98
Anexo III – Ficha Técnica PEBD	100
Anexo IV – Ficha técnica cortiça MF8.....	101

Anexo V – Repetibilidade da produção de peças PEMD/10% cortiça	102
Anexo VI – Gráficos do processamento das peças PEMD virgem e PEMD/cortiça	103
Anexo VII – Gráficos do processamento das peças PEBD virgem, PEBD/cortiça pré-extrudido e por mistura a seco.....	106
Anexo VIII – Resultados da medição de cor e da luminosidade	107
Anexo IX – Resultados de TGA	108
Anexo X – Curvas de FTIR.....	109
Anexo XI – Medições da massa volúmica	111
Anexo XII – Medições dos ângulos de contacto.....	112
Anexo XIII – Resultados do teste ao impacto por queda de dardo.....	113

Índice de Figuras

Figura 1. Etapas do processo de moldação rotacional, adaptado de [11]	6
Figura 2. Representação de um ciclo de processamento de uma peça de LLDPE por moldação rotacional, adaptado de [12][18].....	8
Figura 3. Microscopia ótica de luz polarizada para o PE a diferentes temperaturas de PIAT: A- 177°C, B- 181°C, C- 209°C e D- 239°C [20]	9
Figura 4. Imagens obtidas por SEM para a avaliação do efeito da temperatura no interior do molde na textura da superfície interna da peça. A- 177°C, B- 224°C, C- 241°C, D- 253°C [20]	10
Figura 5. Resultados da morfologia do PE moldado a uma temperatura demasiado elevada (PIAT=240 °C): a) textura esferística sem bolhas de ar obtida por microscopia de luz polarizada; b) mesma secção, mostrando uma camada sem esferulites na zona exterior da camada e uma textura colunar adjacente a ela; c) superfície interna com uma aparência lisa, visualizada por contraste de interferência diferencial (DIC) [21]	10
Figura 6. Resultados da energia máxima em testes ao impacto de PE rotomoldado com diferentes PIAT. As fotografias são exemplos de uma falha dútil (esquerda) e uma falha frágil (direita) [21]	10
Figura 7. Variação das propriedades mecânicas ao longo do processamento de uma peça de LLDPE com 3 mm de espessura [22].....	11
Figura 8. Morfologia das fibras com e sem tratamento superficial [25].....	13
Figura 9. Morfologia da superfície de fratura dos compósitos de PP/cortiça, PE reciclado/cortiça e PE/cortiça [7]	15
Figura 10. Comparação das densidades do PE e da cortiça [8].....	15
Figura 11. Peças produzidas em PE/10% de cortiça MF8 [14]	17
Figura 12. Resultados obtidos nos testes ao impacto a peças monocamada de PE virgem e PE/10% MF8 sem pressurização e com 1, 2, 3 e 4 bar de pressão aplicada [14]	17
Figura 13. Peças bicamada com: a) 50 g de PE virgem na segunda camada e b) 75 g de PE virgem na segunda camada [14]	18
Figura 14. Valores médios da força máxima suportada e energia absorvida consoante o tipo de peça processada [14]	18
Figura 15. A – Montado de sobro [31]; B – Sobreiro descortiçado [31].....	19
Figura 16. Esquema de economia circular desde a matéria-prima até à aplicação final [5]	20

Figura 17. Desenho de Robert Hooke da estrutura celular da cortiça observada ao microscópio, adaptado de [45]	23
Figura 18. Representação esquemática das células de cortiça (A) e da disposição celular (B) [46][47]	23
Figura 19. Estrutura da cortiça analisada por SEM: A: secção tangencial; B: secção transversal e C: secção radial [47]	23
Figura 20. Esquema da microestrutura da cortiça, adaptado de [49]	25
Figura 21. Imagens SEM de cortiça em que foi removida parte da suberina da parede celular [50]	26
Figura 22. Proposta de modelo da suberina presente na espécie <i>Quercus suber cork</i> [46]	26
Figura 23. Imagens SEM de cortiça em que foi removida parte da lenhina da parede celular [50]	27
Figura 24. Proposta de modelo da lenhina [47]	27
Figura 25. Estrutura química da celulose [47]	28
Figura 26. Resultados obtidos nos espectros de FTIR Nota: a banda a 1626 cm^{-1} , que corresponde ao cálcio oxalato, foi normalizada uma vez que é resistente às temperaturas testadas [52]	29
Figura 27. Resultados da degradação térmica da cortiça	31
Figura 28. Esquema do trabalho realizado	33
Figura 29. Aspeto visual dos materiais utilizados: A – PEMD; B – PEBD extrudido com cortiça; C – PEBD	34
Figura 30. A – Aspeto visual da cortiça; B – Imagem dos grânulos de cortiça MF8, obtida por SEM com ampliação de 500x e C – 2000x	35
Figura 31. Comparação de densidades do PEMD e da cortiça, respetivamente	36
Figura 32. Máquina laboratorial de Moldação Rotacional presente na Universidade do Minho: A) local de carregamento de material e de extração da peça, B) zona de aquecimento e C) câmara de arrefecimento	36
Figura 33. Molde utilizado para o processamento de peças: a) sem pressurização e b) com pressurização	37
Figura 34. Localização dos termopares do sistema de monitorização de temperaturas: A) leitura da temperatura do forno, B) leitura da temperatura do ar dentro do molde	38
Figura 35. Comparação de peças sem a aplicação de pressurização e com 1 bar de pressão na fase de arrefecimento, respetivamente	41

Figura 36. Coordenadas do sistema CIELab [7][8]	42
Figura 37. Curva típica de decomposição térmica de um material, adaptado de [11]	43
Figura 38. Medição de ângulos de contacto, adaptado de [12]	45
Figura 39. Localização dos pontos de medição da espessura das peças	46
Figura 40. Representação das dimensões dos corpos de prova para o teste ao impacto <i>Izod</i> ...	48
Figura 41. Representação das dimensões dos corpos de prova para o teste ao impacto por queda de dardo.....	49
Figura 42. Espessuras das peças de PEMD/cortiça (Média dos valores registados nas amostras testadas de cada condição de processamento).....	53
Figura 43. Monitorização do ciclo de processamento: a) peças de PEMD virgem e de PEMD/10% cortiça e b) peças de PEMD/10% cortiça.....	54
Figura 44. Efeito do PIAT nas coordenadas Lab das peças de PEMD/10% cortiça e do pó de cortiça virgem (Média dos valores registados nas amostras testadas de cada condição de processamento)	56
Figura 45. Curva de refletância das peças de PEMD/10% cortiça (Média dos valores registados nas amostras testadas de cada condição de processamento)	57
Figura 46. Variação de cor de amostras de cortiça após 20, 30 e 40 minutos numa estufa a diferentes temperaturas.....	60
Figura 47. Curva de TGA e respetiva derivada do pó de cortiça	61
Figura 48. Espetro de FTIR da cortiça virgem	63
Figura 49. Curva de FTIR de pó de cortiça virgem que permaneceu numa estufa durante 48 horas à temperatura de 255°C	63
Figura 50. Curvas de FTIR da peça de PEMD/10% cortiça e em pó de cortiça virgem e de PEMD virgem, isoladamente.....	64
Figura 51. Massa volúmica das peças de PEMD e PEMD/10% cortiça (Média dos valores registados nas amostras testadas de cada condição de processamento)	65
Figura 52. Ângulos de contacto entre uma gota de água e a superfície das peças de PEMD virgem e de PEMD/10% cortiça (Média dos valores registados nas amostras testadas de cada condição)	66
Figura 53. Resistência ao impacto da peça de PEMD virgem e das peças PEMD/10% cortiça (Média dos valores registados nas amostras testadas de cada condição de processamento)	67

Figura 54. Força máxima suportada no teste ao impacto por queda de dardo pelas peças de PEMD virgem e de PEMD/10% cortiça e gráficos força/tempo (Média dos valores registados nas amostras testadas de cada condição de processamento).....	70
Figura 55. Energia absorvida à máxima força no teste ao impacto por queda de dardo pelas peças de PEMD virgem e de PEMD/10% cortiça e gráficos energia/tempo (Média dos valores registados nas amostras testadas de cada condição de processamento)	70
Figura 56. Monitorização do ciclo de processamento das peças de PEBD virgem, de PEBD/cortiça pré-extrudido e por mistura a seco	73
Figura 57. Massa volúmica das peças PEBD virgem e de PEBD/cortiça pré-extrudido e por mistura a seco produzidas com um PIAT=185°C (Média dos valores registados nas amostras testadas de cada condição de processamento)	77
Figura 58. Resistência ao impacto das peças de PEBD/cortiça (Média dos valores registados nas amostras testadas de cada condição de processamento) (PEBD virgem não fraturou).....	77
Figura 59. Força máxima suportada no teste ao impacto por queda de dardo das peças de PEBD virgem e de PEBD/cortiça pré-extrudido e por mistura a seco (Média dos valores registados nas amostras testadas de cada condição de processamento).....	78
Figura 60. Energia à máxima força absorvida no teste ao impacto por queda de dardo peças de PEBD virgem e de PEBD/cortiça pré-extrudido e por mistura a seco (Média dos valores registados nas amostras testadas de cada condição de processamento)	78
Figura 61. Gráficos Força-tempo e Energia-tempo, obtidos por teste de queda de dardo, para uma amostra PEBD virgem, produzida com PIAT=185°C.....	79
Figura 62. Gráficos Força-tempo e Energia-tempo, obtidos por teste de queda de dardo, para uma amostra de PEBD/cortiça pré-extrudido e por mistura a seco	79
Figura 63. Variação da espessura da camada externa com o aumento da massa da camada interna	82
Figura 64. Monitorização do ciclo de processamento das peças bicamada de PEBD/cortiça processadas – Camada 1: 50 g e Camada 2: 50, 75, 100 e 150 g	84
Figura 65. Monitorização do ciclo de processamento das peças bicamada de PEBD/cortiça processadas – Camada 1: 75 g e Camada 2: 50, 75, 100 e 150 g	84
Figura 66. Monitorização do ciclo de processamento das peças bicamada de PEBD/cortiça processadas – Camada 1: 100 g e Camada 2: 150 g	84

Figura 67. Massa volúmica das peças de bicamada de PEBD/cortiça (Média dos valores registados nas amostras testadas de cada condição de processamento)	86
Figura 68. Resistência ao impacto das peças bicamada produzidas com um PIAT=185 °C (Média dos valores registados nas amostras testadas de cada condição de processamento)	87
Figura 69. Peças de PEMD/10% cortiça obtidas por moldação rotacional	102
Figura 70. Monitorização do ciclo de processamento das peças de PEMD virgem processadas com um PIAT=185°C.....	103
Figura 71. Monitorização do ciclo de processamento das peças de PEMD/ 10% cortiça processadas com um PIAT=185°C.....	103
Figura 72. Monitorização do ciclo de processamento das peças de PEMD/ 10% cortiça processadas com um PIAT=195°C.....	103
Figura 73. Monitorização do ciclo de processamento das peças de PEMD/ 10% cortiça processadas com um PIAT=205°C.....	104
Figura 74. Monitorização do ciclo de processamento das peças de PEMD/ 10% cortiça processadas com um PIAT=215°C.....	104
Figura 75. Monitorização do ciclo de processamento das peças de PEMD/ 10% cortiça processadas com um PIAT=225°C.....	104
Figura 76. Monitorização do ciclo de processamento das peças de PEMD/ 10% cortiça processadas com um PIAT=235°C.....	105
Figura 77. Monitorização do ciclo de processamento das peças de PEBD virgem processadas com um PIAT=185°C.....	106
Figura 78. Monitorização do ciclo de processamento das peças de PEBD/ 10% cortiça processadas com um PIAT=185°C.....	106
Figura 79. Monitorização do ciclo de processamento das peças de PEBD/cortiça extrudido processadas com um PIAT=185°C	106
Figura 80. Gráficos das coordenadas Lab para amostras aquecidas 20 min na estufa	107
Figura 81. Gráficos das coordenadas Lab para amostras aquecidas 30 min na estufa	107
Figura 82. Gráficos das coordenadas Lab para amostras aquecidas 40 min na estufa	107
Figura 83. Curva de TGA e respetiva derivada de cortiça em atmosfera inerte.....	108
Figura 84. Curva de TGA e respetiva derivada de PEBD/cortiça pré-extrudido em atmosfera inerte	108

Figura 85. Curva de TGA e respetiva derivada de PEBD/cortiça pré-extrudido em atmosfera oxidativa	108
Figura 86. Curvas de FTIR para amostras aquecidas 20 min na estufa	109
Figura 87. Curvas de FTIR para amostras aquecidas 30 min na estufa	109
Figura 88. Curvas de FTIR para amostras aquecidas 40 min na estufa	109
Figura 89. Curvas de FTIR para amostras aquecidas estufa a uma temperatura de 185 °C	110
Figura 90. Curvas de FTIR para amostras aquecidas estufa a uma temperatura de 255 °C	110
Figura 91. Curvas de FTIR das peças de PEMD/10% cortiça comparativamente com os pós de cortiça e PEMD virgem.....	110
Figura 92. Gráficos força-tempo das peças de PEMD virgem processadas com um PIAT=185 °C	113
Figura 93. Gráficos energia-tempo das peças de PEMD virgem processadas com um PIAT=185 °C	113
Figura 94. Gráficos força-tempo da peças de PEMD/cortiça processadas com um PIAT=185 °C	114
Figura 95. Gráficos energia-tempo da peças de PEMD/cortiça processadas com um PIAT=185 °C	114
Figura 96. Gráficos força-tempo da peças de PEMD/cortiça processadas com um PIAT=195 °C	114
Figura 97. Gráficos energia-tempo da peças de PEMD/cortiça processadas com um PIAT=195 °C	115
Figura 98. Gráficos força-tempo da peças de PEMD/cortiça processadas com um PIAT=205 °C	115
Figura 99. Gráficos energia-tempo da peças de PEMD/cortiça processadas com um PIAT=205 °C	115
Figura 100. Gráficos força-tempo da peças de PEMD/cortiça processadas com um PIAT=215 °C	116
Figura 101. Gráficos energia-tempo da peças de PEMD/cortiça processadas com um PIAT=215 °C	116
Figura 102. Gráficos força-tempo das peças de PEMD/cortiça processadas com um PIAT=225 °C	116

Figura 103. Gráficos energia-tempo das peças de PEMD/cortiça processadas com um PIAT=225°C.....	117
Figura 104. Gráficos força-tempo das peças de PEMD/cortiça processadas com um PIAT=235°C	117
Figura 105. Gráficos energia-tempo das peças de PEMD/cortiça processadas com um PIAT=235°C.....	117
Figura 106. Gráficos força-tempo das peças de PEBD virgem processadas com um PIAT=185°C	118
Figura 107. Gráficos energia-tempo das peças de PEBD virgem processadas com um PIAT=185°C	118
Figura 108. Gráficos força-tempo das peças de PEBD/cortiça processadas com um PIAT=185°C	118
Figura 109. Gráficos energia-tempo das peças de PEBD/cortiça processadas com um PIAT=185°C.....	119
Figura 110. Gráficos força-tempo das peças de PEBD/cortiça pré-extrudido processadas com um PIAT=185°C.....	119
Figura 111. Gráficos energia-tempo das peças de PEBD/cortiça pré-extrudido processadas com um PIAT=185°C.....	119

Índice de Tabelas

Tabela 1. Materiais mais utilizados em moldação rotacional [24].....	12
Tabela 2. Resultados obtidos da produção de peças de compósito de polímero/cortiça [8]	16
Tabela 3. Área mundial e produção anual de montado de sobro, adaptado de [31][33]	21
Tabela 4. Resultados da perda de massa com a temperatura e o tempo de permanência à mesma [52].....	29
Tabela 5. Condições de processamento para efeito comparativo de propriedades	39
Tabela 6. Plano de formulações para as peças bicamada	40
Tabela 7. Condições de ensaio ao impacto <i>Izod</i>	48
Tabela 8. Condições de ensaio ao impacto por queda de dardo.....	49
Tabela 9. Peças de PEMD/5% cortiça e de PEMD/10% cortiça obtidas por moldação rotacional	50
Tabela 10. Peças de PEMD/5% cortiça e de PEMD/10% cortiça produzidas com um PIAT=185°C	51
Tabela 11. Peças de PEMD/10% cortiça obtidas por moldação rotacional.....	52
Tabela 12. Tempos de processamento das diferentes fases de transformação do material.....	56
Tabela 13. Variação das coordenadas Lab em relação ao pó de cortiça virgem.....	57
Tabela 14. Amostras de PEMD virgem após 20, 30 e 40 minutos numa estufa a diferentes temperaturas.....	59
Tabela 15. Amostras de cortiça após 20, 30 e 40 minutos numa estufa a diferentes temperaturas	59
Tabela 16. Valores médios das coordenadas Lab de amostras de cortiça após 20, 30 e 40 minutos numa estufa a diferentes temperaturas	60
Tabela 17. Fratura obtida por queda de dardo das amostras de peças de PEMD virgem e de PEMD/10% cortiça	69
Tabela 18. Resultados obtidos em peças PEMD/10% cortiça por SEM, com ampliações 66x, 500x e 2000x, respetivamente	71
Tabela 19. Tempos de processamento das diferentes fases de transformação do material.....	75
Tabela 20. Efeito do PIAT nas peças de PEBD/cortiça pré-extrudido obtidas por moldação rotacional	75

Tabela 21. Peças de PEBD/cortiça pré-extrudido e por mistura a seco produzidas com um PIAT=185°C.....	76
Tabela 22. Fratura obtida por queda de dardo das amostras de peças de PEBD virgem e de PEBD/cortiça pré-extrudido e por mistura a seco	78
Tabela 23. Resultados obtidos em peças de PEBD/cortiça pré-extrudido e por mistura a seco por SEM, com ampliações 66x, 500x e 2000x, respetivamente	80
Tabela 24. Espessura das peças bicamada observadas à Lupa estereoscópica.....	81
Tabela 25. Resultados obtidos em peças bicamada por SEM.....	83
Tabela 26. Superfície externas das peças bicamada rotomoldadas	85
Tabela 27. Medições da massa volúmica das peças de PEMD virgem e PEMD/10%cortiça	111
Tabela 28. Medições da massa volúmica das peças de PEBD virgem, de PEBD/cortiça pré-extrudido e por mistura a seco.....	111
Tabela 29. Medições da massa volúmica das peças bicamada	111
Tabela 30. Resultados das medições dos ângulos de contacto entre uma gota de água e a superfície de uma peça de PEMD/10% cortiça	112
Tabela 31. Medições dos valores médios obtidos no teste ao impacto por queda de dardo das peças de PEMD virgem e de PEMD/10% cortiça.....	120
Tabela 32. Medições dos valores médios obtidos no teste ao impacto por queda de dardo das peças de PEBD virgem, de PEBD/cortiça pré-extrudido e por mistura a seco	120

Lista de Abreviaturas, Siglas e Acrónimos

APCOR	– Associação Portuguesa de Cortiça
DSC	– Calorimetria Diferencial de Varrimento
FTIR	– Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de <i>Fourier</i>
MFI	– Índice de Fluidéz (<i>Melt Flow Index</i>)
MF5	– Microfino 5
MF8	– Microfino 8
PC	– Policarbonato
PE	– Polietileno
PEAD	– Polietileno de Alta Densidade
PEBD	– Polietileno de Baixa Densidade
PEMD	– Polietileno de Média Densidade
PIAT	– Pico de Temperatura do Ar no Interior do Molde (<i>Peak of Internal Air Temperature</i>)
PIEP	– Pólo de Investigação de Engenharia de Polímeros
PP	– Polipropileno
PTFE	– Politetrafluoretileno
PVC	– Policloreto de Vinilo
SEM	– Microscopia Eletrónica de Varrimento (Scanning Electron Microscopy)
TGA	– Análise Termogravimétrica

Capítulo I – Introdução

1.1. Enquadramento

A opção por um modelo de desenvolvimento assente no pressuposto de recursos ilimitados, quer ao nível dos recursos naturais, quer da capacidade da Natureza para absorver e transformar os resíduos gerados pela atividade humana, esteve na origem de alguns problemas ambientais, como é o caso das alterações climáticas. Neste contexto, as políticas de ambiente têm vindo a ganhar relevância nas últimas décadas, sendo hoje em dia indissociáveis de um desenvolvimento social e económico equilibrado. [1]

Os materiais naturais como a cortiça, a madeira e as fibras vegetais são alternativas com baixo impacto ambiental e com bom desempenho mecânico e que, por isso, se tornam soluções sustentáveis, que contribuem para a sociedade se adaptar, atenuar e corrigir os impactos das alterações climáticas, conduzindo a uma economia hipocarbónica. Aliás, a conceção e o desenvolvimento de novos produtos com origem em materiais naturais ou com a sua incorporação em matrizes poliméricas, como nos compósitos de cortiça, implica o uso de menos material polimérico para aplicações economicamente viáveis e ecologicamente eficientes.[2–4]

No âmbito desta dissertação surge como material de estudo a cortiça, totalmente natural, reutilizável e reciclável e que se alinha perfeitamente com a consciência ecológica da sociedade contemporânea. A extração cíclica da cortiça, que não danifica a árvore, e a reutilização de todos os subprodutos resultantes da transformação da cortiça permitem que não haja desperdícios ou resíduos de cortiça, dando uma nova dimensão à velha máxima de que “nada se perde, tudo [regressa ao processo produtivo e] se transforma”. Na verdade, este conceito está atualmente na base da economia circular implementada por muitas empresas, com o objetivo de valorizar os subprodutos da produção de rolhas de cortiça, que até então eram apenas residualmente aproveitados. [2][5][6]

Devido a mais de 90% do volume da cortiça ser ar, esta apresenta características únicas como impermeabilidade a líquidos e gases, baixa densidade, capacidade de isolamento acústico e térmico, resistência ao fogo e, para além disto, confere um toque suave e uma sensação de conforto. Estas características permitem que a cortiça seja incorporada em materiais, como matrizes poliméricas, criando produtos mais sustentáveis para várias aplicações tecnológicas, mas com um aspeto visual e toque que só a cortiça permite obter. [7][8]

É neste contexto que surgem os compósitos de PE/cortiça que permitem aliar as propriedades ecológicas de baixo impacto ambiental da cortiça, ao bom desempenho mecânico do polietileno. O polietileno é um material de baixo custo, com elevada disponibilidade de mercado, oferece propriedades mecânicas e uma boa resistência química e não degrada em ciclos térmicos longos. [6][7]

Estes compósitos de cortiça em matrizes de polietileno são usualmente processados por técnicas convencionais de transformação de polímeros, nomeadamente extrusão e moldação por injeção. Os estudos já realizados neste âmbito demonstraram a possibilidade de produzir compósitos com a incorporação de 50% de cortiça em matrizes de polietileno (PE) e de polipropileno (PP) através da produção de grânulos por extrusão e posterior formação de amostras através de moldação por injeção ou por compressão. [9][7] Também já foi estudada a produção de biocompósitos com 30% de cortiça incorporada em matrizes poliméricas biodegradáveis de poliéster alifático através das mesmas técnicas dos estudos anteriores. [10] No entanto, na área da moldação rotacional existem poucos estudos efetuados que comprovem que este tipo de compósitos possa ser processado por esta técnica.

A moldação rotacional é uma técnica de processamento de materiais termoplásticos que se distingue da moldação sopro, da termoformação e da moldação por injeção por permitir a produção de peças ocas ou abertas, de pequenas e grandes dimensões, praticamente livres de tensões residuais e sem linhas de soldadura. As suas aplicações estão presentes nos mais diversos setores, desde condutas para a construção civil, sinalização rodoviária, depósitos de combustível, equipamento náutico e de pesca, mobiliário de jardim urbano, equipamento desportivo e brinquedos. [10–12]

Vasco Araújo[®] estudou a incorporação de micropartículas de cortiça natural e de granulado de cortiça numa matriz de polietileno para a produção de compósitos à base de cortiça pela técnica de moldação rotacional. Desta forma, demonstrou que apenas é possível obter peças completas utilizando os microfinos 5 e 8 (MF5 e MF8, respetivamente) para a percentagem máxima de cortiça incorporada de 20% devido ao tamanho das partículas e à densidade aparente dos materiais. Concluiu também que com a incorporação de cortiça, as peças apresentam propriedades mecânicas reduzidas e uma espessura maior quando comparadas com as peças em polietileno, devido à diferença de densidade aparente dos materiais, à presença de vazios e à falta de adesão entre a matriz e a carga que origina má compactação do material aquando do processamento de peça. As peças com 10% de cortiça incorporada absorvem cinco vezes menos energia e têm uma

espessura 1,5x superior às peças de polietileno virgem. Com o aumento da percentagem de cortiça incorporada, a compactação e a dispersão da carga na matriz diminuem, assim como a resistência ao impacto das peças. Portanto, as peças de compósito com 10% de cortiça MF8 exibiram melhor comportamento mecânico.

No sentido de melhorar os resultados previamente obtidos por Vasco Araújo, nomeadamente, as propriedades mecânicas das peças de compósito de cortiça, Luís Rodrigues^[14] estudou a incorporação de uma etapa de pressurização interna no molde na fase de arrefecimento do processamento de peças com compósitos de polietileno e cortiça MF8 e a produção de peças de compósito de bicamada. Concluiu que a introdução da etapa de pressurização diminui 30% o tempo de ciclo e auxilia na compactação dos materiais contra a parede do molde e, portanto, as peças possuem menor espessura e contração mais controlada diminuindo a probabilidade de empeno. No entanto, não elimina totalmente os vazios existentes e, por isso, não melhora significativamente as propriedades de resistência ao impacto das peças produzidas. As propriedades mecânicas apenas foram melhoradas com a introdução de uma segunda camada de material polimérico nas peças de compósito, tendo-se verificado uma resistência ao impacto quatro vezes superior às peças monocamada. No entanto, as peças de bicamada com 10% de cortiça suportam três vezes menos força do que as peças de bicamada de polietileno virgem.

A técnica de moldação rotacional já tem sido alvo de interesse de estudo para a produção de peças de compósitos de cortiça, uma vez que aliando as características do produto e do processo podem surgir produtos inovadores para aplicações já existentes. Uma das aplicações dos compósitos estudados na presente dissertação são os bens de consumo em que se cria um produto final diferenciador, onde uma peça oca produzida pela técnica de moldação rotacional se alia à aparência que a cortiça proporciona. Por conseguinte, o consumidor tem a possibilidade de fazer uma escolha sustentável quando procura um artigo tanto funcional como decorativo.

1.2. Organização da dissertação

A organização da dissertação foi subdividida em seis capítulos principais.

O Capítulo I apresenta o enquadramento do trabalho desenvolvido e a pertinência da exploração do tema na atualidade. É também descrita a organização da dissertação.

No Capítulo II são apresentados os conceitos teóricos, tendo como principais temáticas o processo de moldação rotacional, as características da cortiça (como a sua estrutura celular, composição química e propriedades), uma revisão sobre os materiais poliméricos utilizados e um

levantamento de conceitos sobre compósitos de cortiça e polietileno. São referenciados alguns trabalhos científicos realizados na área em estudo, nomeadamente no processamento de peças em polietileno por moldação rotacional e a incorporação de cortiça em matrizes poliméricas. No fim, são descritos os objetivos do trabalho.

O Capítulo III é constituído pela descrição do procedimento experimental, composição e mistura dos materiais, condições de processamento e otimização, descrição dos equipamentos utilizados para o processamento das peças, preparação das amostras para os ensaios de caracterização e descrição das técnicas de caracterização, de acordo com as propriedades a avaliar.

No Capítulo IV são apresentados e discutidos os resultados provenientes do processamento das peças e da caracterização dos compósitos produzidos.

O Capítulo V resume as conclusões obtidas no trabalho desenvolvido.

Por fim, no Capítulo VI são feitas algumas recomendações para trabalhos de investigação futuros, de forma a validar e complementar o trabalho desenvolvido.

Capítulo II – Conceitos teóricos

2.1. Moldação Rotacional

A moldação rotacional é uma técnica de processamento de materiais termoplásticos para a produção de peças ocas. A versatilidade desta técnica permite produzir uma grande variedade de produtos, de pequenas e grandes dimensões e de multicamada. Como é uma técnica cujo processo é de baixa pressão, permite que os moldes sejam de parede fina e de baixa resistência e, por isso, os moldes e equipamentos são de baixo custo. A espessura e o peso da peça são facilmente controlados pela quantidade de material introduzido e não há desperdícios de material portanto, não é necessário o processo de purga, como nas técnicas de moldação por injeção e extrusão. As peças resultantes são praticamente livres de tensões residuais e sem linhas de soldadura, para além de apresentarem um bom acabamento superficial. As suas aplicações estão presentes nos mais diversos setores, desde depósitos de armazenamento para a agricultura, brinquedos, equipamento desportivo, mobiliário de jardim urbano e até em produtos para as indústrias automóvel, médica e alimentar. [10–12]

Não obstante as inúmeras vantagens que tornam este processo economicamente competitivo em aplicações de nicho relativamente à moldação sopro, termoformação e moldação por injeção, também apresenta desvantagens inerentes ao processo. Na moldação rotacional a gama de materiais é limitada e o material escolhido, em forma de pó ou líquido, deve possuir elevadas resistências térmica e química de modo a não sofrer degradação devido aos longos períodos de permanência no forno. Os tempos de ciclo são mais longos em comparação com outras técnicas de transformação de materiais plásticos, uma vez que os processos de aquecimento e de arrefecimento se efetuam de forma unilateral, do exterior do molde para o seu interior. As peças produzidas podem não apresentar uniformidade de espessura devido à tendência para acumulação de material nos cantos da peça e noutros pontos de retenção, originando uma maior espessura nessas zonas. Para além disto, a superfície interna da peça é formada livremente durante o processo, o que significa que as dimensões da peça final não podem ser controladas com o mesmo grau de precisão da moldação por injeção, por exemplo. Durante a fase de arrefecimento, a peça é livre para contrair dentro do molde e, portanto, a precisão dimensional pode ser difícil de prever. Uma das grandes desvantagens desta técnica é a diferença da temperatura no material que se encontra junto às paredes do molde e a temperatura no restante

material, devido ao facto de os processos de aquecimento e arrefecimento serem efetuados de forma unilateral, como mencionado anteriormente. O material em contacto com a parede do molde arrefece mais rapidamente do que o restante material exposto ao ar dentro do molde podendo oxidar e causar uma variação na estrutura morfológica ao longo da espessura da peça e as propriedades mecânicas serem afetadas. Desta forma, se a temperatura do forno for baixa, a fusão e a consolidação da peça não serão completas, o que resulta em fracas propriedades mecânicas. Por outro lado, se o material for sobreaquecido, ocorre degradação e o produto torna-se frágil. [11][12][15]

2.1.1. Etapas do processo

O processo de moldação rotacional é constituído tipicamente por quatro etapas, nomeadamente, carga do molde, rotação e aquecimento do molde, rotação e arrefecimento do molde e extração da peça (Figura 1).

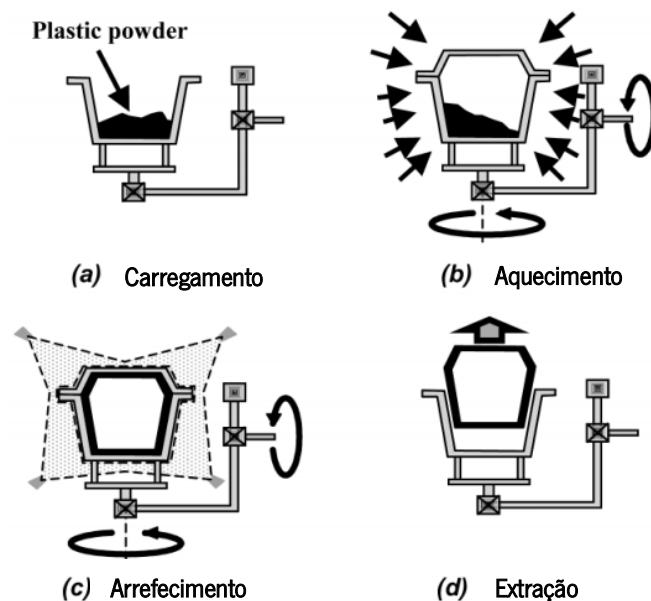


Figura 1. Etapas do processo de moldação rotacional, adaptado de [11]

Na primeira etapa (Figura 1 – a), o material líquido ou em pó é depositado no interior da parte do molde que se encontra fixa à máquina. Tanto o material como o molde se encontram à temperatura ambiente e a quantidade de material depositada no molde vai determinar a espessura e o peso da peça. [16][17]

De seguida, o molde é fechado e transferido para o forno (Figura 1 – b), onde será aquecido por convecção forçada até todo o material da cavidade fundir por condução de calor e preencher os contornos do molde. Simultaneamente, ocorre rotação do molde em duas direções de modo a uniformizar a espessura final da peça e evitar a acumulação localizada do material. O ciclo de aquecimento deve ser o mais curto possível para evitar que ocorra degradação do material e a peça fique frágil ou degradada. Mas deve ser longo o suficiente para que haja fusão e consolidação completas do material, difusão das bolhas de ar no fundido e seja possível maximizar as propriedades de resistência ao impacto. [17–19]

Após o material se encontrar completamente fundido e ter preenchido toda a cavidade, o molde é retirado do forno e transferido para a câmara de arrefecimento (Figura 1 – c). Nesta, ocorre projeção de ar frio contra as paredes do molde (arrefecimento a ar) ou ocorre a pulverização de partículas de água de modo a que esta etapa seja mais rápida e eficaz (arrefecimento a água). Durante este processo, continua a haver rotação do molde para que o material fundido dentro do molde mantenha uma espessura uniforme e não ocorra gotejamento devido à gravidade antes da sua solidificação, que pode conduzir a defeitos na peça. Esta fase é muito importante pois permite que o material solidifique e adquira a geometria pretendida, sem que ocorram defeitos, como empeno da peça, aquando da sua extração. [18][19]

Por fim, após se atingir uma temperatura suficientemente baixa que permita o manuseio da peça, o molde é transferido da câmara de arrefecimento para a zona de carga e descarga (Figura 1 – d). Nesta etapa, a peça é retirada do molde, sendo que a remoção da peça do molde é facilitada pela contração que ocorre no material depois de arrefecido. [18]

2.1.2. Controlo do processo e efeito nas propriedades das peças

Na moldação rotacional há uma grande dificuldade em controlar o processo uma vez que as fases de aquecimento e de arrefecimento são efetuadas de forma unilateral e, por isso, verifica-se uma diferença da temperatura no material que se encontra junto às paredes do molde e da temperatura no restante material. Desta forma, a monitorização da temperatura é fundamental para analisar de que modo a temperatura afeta o comportamento do material em todo o ciclo de processamento por moldação rotacional. [18]

Crawford^[11] criou um sistema que monitoriza tipicamente a temperatura do forno e dentro do molde ao longo de todas as etapas do processo. Durante a produção de uma peça por moldação

rotacional, a temperatura interna do ar dentro do molde (PIAT) deve ser controlada para que o material da camada interna, que está exposto ao ar, não sofra degradação térmica por oxidação e o restante material que se encontra junto às paredes do molde não se degrade.

Na Figura 2 encontra-se ilustrado um gráfico típico da monitorização da temperatura do forno e do molde durante o ciclo de processamento.

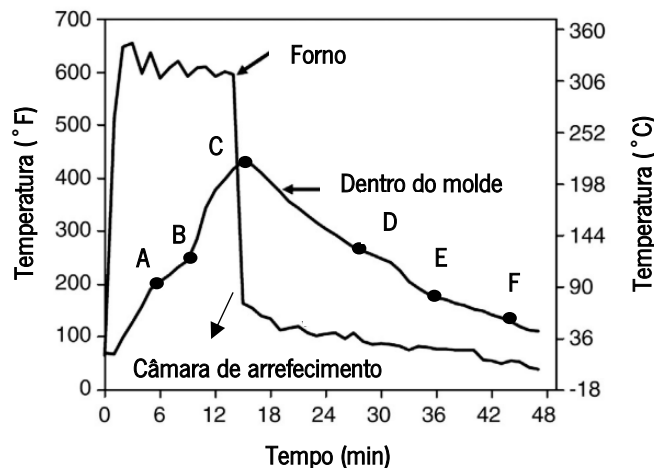


Figura 2. Representação de um ciclo de processamento de uma peça de LLDPE por moldação rotacional, adaptado de [12][18]

O ciclo de processamento é composto por várias fases que correspondem às múltiplas alterações que o material sofre dentro do molde ao longo do tempo. A temperatura do forno, embora seja teoricamente constante, quando as portas do forno são abertas, no início e no fim do ciclo de aquecimento, essa temperatura diminui cerca de 30°C, o que dificulta a que a temperatura interna do forno se mantenha constante durante todo o processo. [11]

No início do ciclo até ao ponto A, o calor das resistências do forno passa para o molde e a temperatura do ar no interior deste começa a aumentar constantemente. Nesta fase, o material que se encontra normalmente em pó, aquece até aproximadamente aos 10 minutos e as partículas aderem entre si revestindo o interior do molde.

Do ponto A ao ponto B, verifica-se um aumento lento da temperatura do ar no interior do molde que corresponde à fusão do material quando as partículas ficam completamente unidas entre si, deixam de se mover e formam uma camada que adquire os contornos do molde.

Do ponto B ao ponto C, o material funde completamente e o declive do gráfico é mais acentuado até se atingir o pico máximo da temperatura do ar no interior do molde (PIAT). Neste

ponto, a taxa de aquecimento diminui e o material começa a solidificar uma vez que o molde abandona o forno e desloca-se para a câmara de arrefecimento.

Do ponto C ao ponto D, o gráfico apresenta um declive negativo devido ao arrefecimento imposto à peça. Aqui está a decorrer a solidificação do material até ao término do ciclo, que ocorre quando a temperatura do ar no interior do molde é suficientemente baixa para o utilizador retirar a peça do molde e poder manuseá-la.

No ponto D, o declive da curva altera-se tornando-se menos acentuado uma vez que durante a solidificação do material ocorre o processo de cristalização, que liberta energia, o que significa que a temperatura no interior do molde não é capaz de diminuir à mesma taxa verificada entre C e D.

No ponto E, há novamente uma variação do declive do gráfico, identificando que o material sofreu contração e a peça se separou das paredes do molde reduzindo a eficiência do arrefecimento. A peça pode ser desmoldada pelo operador quando a temperatura de extração é atingida no ponto F.

A temperatura do ar no interior do molde (PIAT) afeta as características morfológicas e as propriedades mecânicas das peças. Assim, se o PIAT for baixo verifica-se o aparecimento de bolhas de ar nas peças devido à sinterização incompleta do material, como demonstrado na Figura 3, que resulta numa resistência ao impacto baixa (Figura 6).[20][21] Para evitar este comportamento, é necessário elevar o PIAT para que exista a sinterização completa do material (Figura 4). Para temperaturas demasiado elevadas, superiores a 240°C, há o aparecimento de uma camada de material degradado no interior da moldação – camada de material sem esferulites e textura colunar adjacente, como o observado na Figura 5 – b.

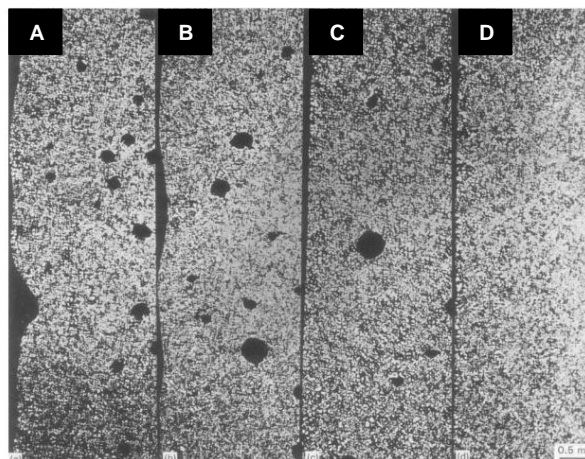


Figura 3. Microscopia ótica de luz polarizada para o PE a diferentes temperaturas de PIAT: A- 177°C, B- 181°C, C- 209°C e D- 239°C [20]

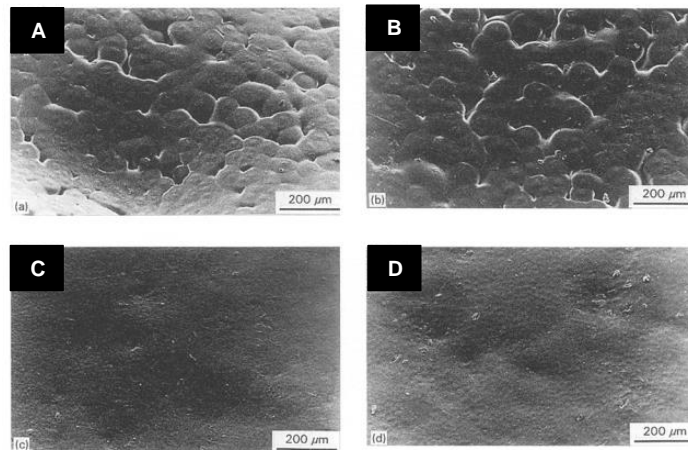


Figura 4. Imagens obtidas por SEM para a avaliação do efeito da temperatura no interior do molde na textura da superfície interna da peça. A- 177°C, B- 224°C, C- 241°C, D- 253°C [20]

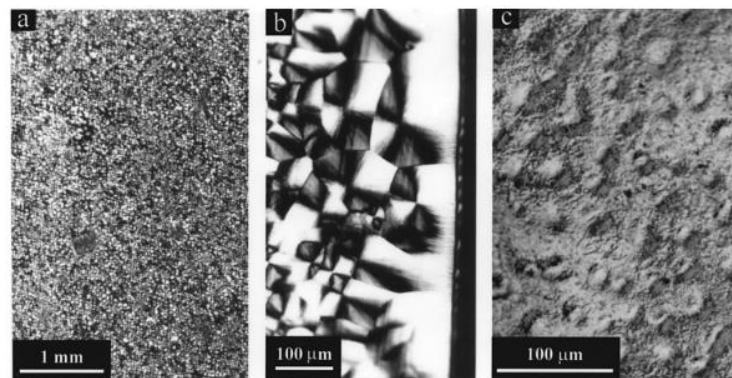


Figura 5. Resultados da morfologia do PE moldado a uma temperatura demasiado elevada (PIAT=240 °C): a) textura esferística sem bolhas de ar obtida por microscopia de luz polarizada; b) mesma secção, mostrando uma camada sem esferulites na zona exterior da camada e uma textura colunar adjacente a ela; c) superfície interna com uma aparência lisa, visualizada por contraste de interferência diferencial (DIC) [21]

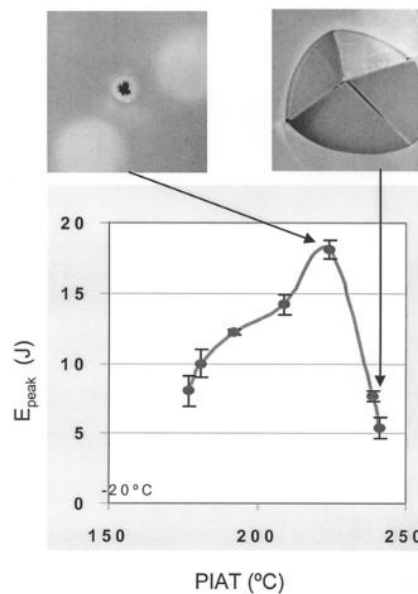


Figura 6. Resultados da energia máxima em testes ao impacto de PE rotomoldado com diferentes PIAT. As fotografias são exemplos de uma falha dúctil (esquerda) e uma falha frágil (direita) [21]

A degradação da camada interior deve-se, predominantemente, às reações de oxidação que ocorrem nas cadeias da estrutura do material. Por conseguinte, o material torna-se frágil e há uma redução significativa da resistência ao impacto da peça (Figura 6). Portanto, existe uma temperatura ótima de processamento (PIAT) para que haja sinterização completa do material e se obtenha uma peça com boas propriedades mecânicas sem a ocorrência de degradação termo-oxidativa.

O efeito do tempo de residência dentro do forno também afeta as propriedades mecânicas das peças. [22] De acordo com a Figura 7, para tempos de permanência baixos a cura do material não está completa e existem bolhas de ar que desaparecem a partir dos 36 minutos, quando se dá a cura do material. Nesta fase, verifica-se uma sinterização completa e as peças possuem boas propriedades mecânicas. Quando o tempo de residência do material ultrapassa os 40 minutos as propriedades mecânicas da peça diminuem, devido à maior probabilidade de ocorrer degradação, embora teoricamente fosse obtido um grau mais elevado de cura. Concluiu-se ainda que o tempo que a peça permanece no forno após ter sido atingido o PIAT é outro fator crucial com impacto nas propriedades mecânicas finais. Ambos os autores^[20–22] concluíram haver uma janela de processamento favorável que maximize as propriedades da peça. No estudo de Ramkumar^[22], apresentado na Figura 7, verifica-se que a janela de processamento favorável para o LLDPE é entre 200 e 220 °C, entre 36 e 40 minutos de tempo de residência, obtendo-se a resistência à tração máxima de 17,4 MPa, resistência à flexão de 17,1 MPa e resistência ao impacto de 1 J.

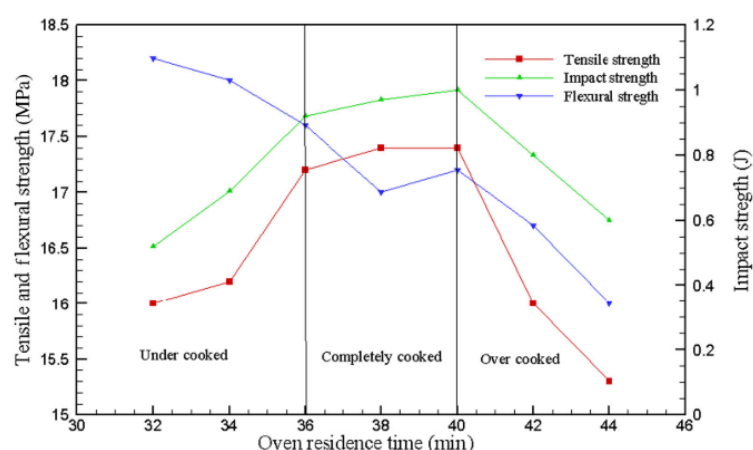


Figura 7. Variação das propriedades mecânicas ao longo do processamento de uma peça de LLDPE com 3 mm de espessura [22]

2.1.3. Materiais

Na técnica de moldação rotacional, os materiais são sujeitos a taxas de corte baixas e a temperaturas elevadas dentro do molde, o que significa que existe uma gama limitada de materiais apropriados para serem processados por esta técnica em comparação com outras técnicas de processamento de peças. [12]

Segundo a literatura, o polietileno (PE) representa cerca de 90-95% dos materiais poliméricos utilizados em moldação rotacional. As razões para esta escolha devem-se ao facto de este material ser facilmente transformado de grânulos para a forma de pó e por permanecer mais estável do que a maioria das matrizes poliméricas durante períodos de aquecimento relativamente longos. Para além disso, é uma matéria-prima de baixo custo com elevada disponibilidade de mercado, que oferece propriedades mecânicas e uma boa resistência química. [11]

O processo de rotação do molde na moldação rotacional exerce taxas de corte baixas no material dentro do molde e por essa razão a maioria dos materiais utilizados são sob a forma de pó ou de líquido de modo a possuírem um tamanho de partículas inferior a grânulos (pó tipicamente com partículas de 0,5 mm) e assim haver uma melhor transferência de calor do molde para o polímero e um maior fluxo durante a fase de aquecimento e fusão do material. [12][23]

Existem também outras matrizes poliméricas que são atualmente utilizadas no processo de moldação rotacional, nomeadamente, o Policloreto de Vinilo (PVC), Polipropileno (PP), a Poliamida (PA), o Policarbonato (PC) e os materiais espumados, embora a sua utilização seja em menor escala (Tabela 1). Existem também materiais de elevado desempenho como o Nylon reforçado com fibras e o PEEK, que demonstram potencial para serem utilizados neste tecnologia, embora representem uma percentagem muito reduzida de utilização. [11][15][24]

Tabela 1. Materiais mais utilizados em moldação rotacional [24]

Polietilenos (LDPE, LLDPE, HDPE, XLPE, EVA)	95%
PVC	3%
Nylons (Nylon 6, 66, 11, 12)	< 0,2%
Polipropileno	< 0,1%
Policarbonato	< 0,1%
Fluoropolímeros (ETFE, ECTFE, PFA, MFA, PVDF)	< 0,1%

A necessidade de diversificação dos materiais que são utilizados na moldação rotacional levou à introdução de novas misturas de materiais através da incorporação de fibras naturais como

fibras de agave ou sisal, para a criação de compósitos para serem processados por esta técnica. [25–27]

Cisneros-López et al.^[25] estudaram a incorporação de fibras de agave, côco e pinho, até 40% em peso, com tratamento superficial, na matriz de LLDPE através de mistura a seco para a produção de compósitos por moldação rotacional.

Na Figura 8 verifica-se que o tratamento superficial das fibras melhora a sua distribuição na matriz polimérica, obtendo-se compósitos com uma morfologia mais uniforme, sem vazios, com melhor adesão entre a carga e a matriz e que permitem a incorporação de 40% de carga. A melhoria da adesão, molhabilidade e compatibilidade entre a matriz e a carga conduzem a melhores propriedades mecânicas, em comparação com as fibras sem tratamento superficial, uma vez que já não existem falhas na fronteira entre as fibras e a matriz. No entanto, as propriedades mecânicas, no geral, diminuem com o aumento da percentagem de fibras naturais.

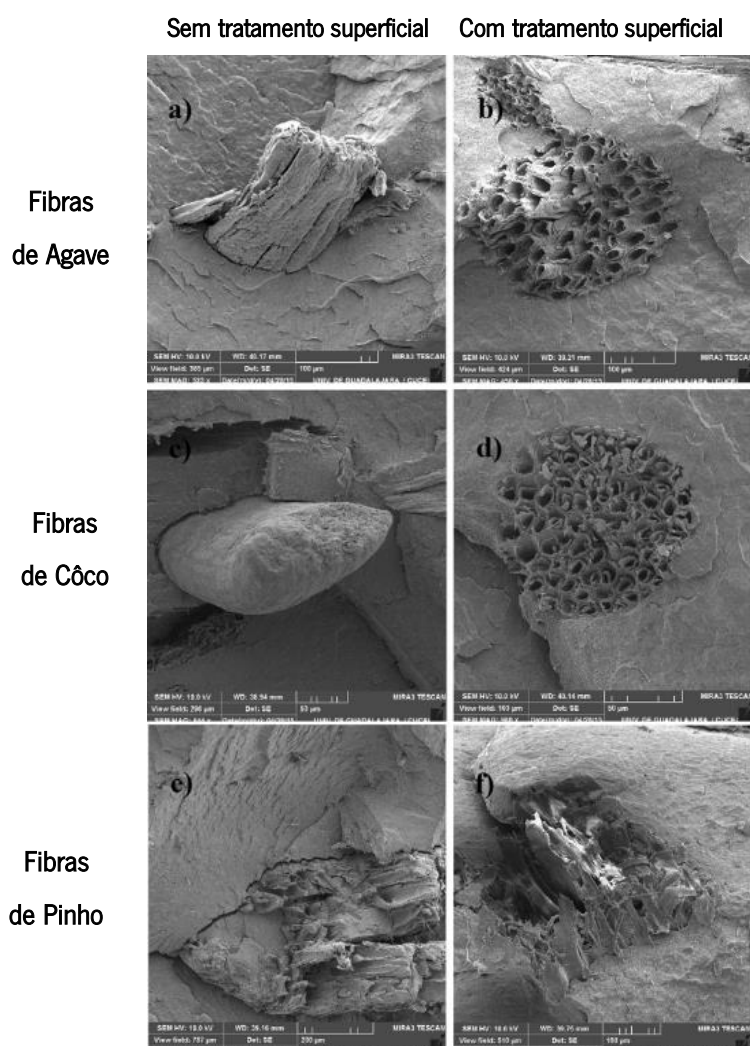


Figura 8. Morfologia das fibras com e sem tratamento superficial [25]

2.2. Compósitos de cortiça

Os compósitos de cortiça em matrizes poliméricas apresentam-se como uma aposta promissora no desenvolvimento de produtos sustentáveis que visa reduzir o impacto ambiental. Efetivamente, o aspeto natural e a sensação de conforto ao toque que a cortiça oferece e a sua incorporação em matrizes poliméricas permite a criação de soluções inovadoras para uma vasta gama de aplicações. [7][28]

Na literatura encontram-se cada vez mais estudos envolvendo a cortiça e os seus subprodutos combinados com materiais termoplásticos, termoendurecíveis e, mais recentemente, com matrizes de base biológica. [7–9][29]

Fernandes *et al.*^[7] estudaram o efeito da incorporação de 50% de cortiça, em peso, nas propriedades morfológicas e mecânicas dos compósitos produzidos por extrusão de grânulos e posterior formação de amostras por moldação por compressão de matrizes poliméricas de polietileno (PE), de polipropileno (PP) e numa formulação de PE reciclado (RP).

Em termos de propriedades morfológicas, os resultados obtidos por microscopia eletrónica de varrimento (SEM) estão apresentados na Figura 9, onde é possível observar uma boa dispersão da cortiça tanto na matriz de PE como de PP. Já no compósito de PE reciclado é possível verificar a existência de algumas falhas nas diferentes fases do compósito, provavelmente devido à presença de algumas impurezas e da ausência de agente de acoplamento para melhorar a adesão na interface.

Para a caracterização mecânica realizaram-se testes de tração e o compósito de PP/cortiça apresenta melhores propriedades mecânicas, isto é, maior rigidez e tensão do que o compósito de PE/cortiça devido ao facto de a matriz de PP possuir melhores propriedades mecânicas do que a matriz de PE e pelo tipo de cortiça utilizado ser composto essencialmente pela casca externa da árvore e esta funcionar como um reforço. No entanto, mesmo para a melhor formulação de cortiça/matriz, observou-se um decréscimo de mais de 50% da tensão máxima suportada devido à percentagem de cortiça ser tão elevada. Para além disto, a incorporação de um agente de acoplamento, resultou numa melhoria das propriedades mecânicas uma vez que houve uma melhoria na adesão interfacial entre a carga e a matriz.

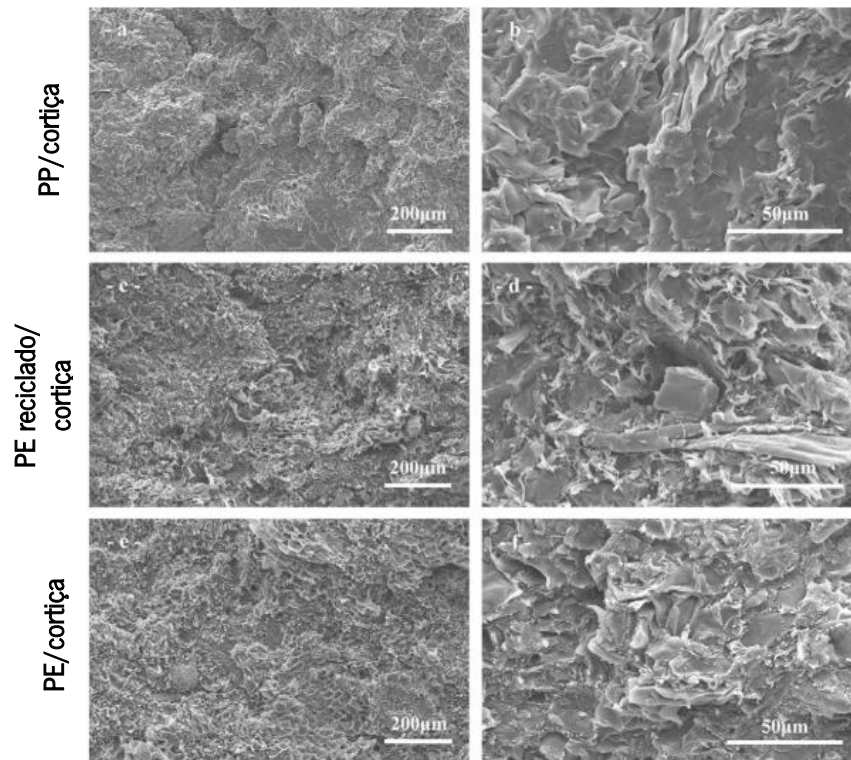


Figura 9. Morfologia da superfície de fratura dos compósitos de PP/cortiça, PE reciclado/cortiça e PE/cortiça [7]

Vasco Araújo^[8] estudou a incorporação de percentagens de microfinos de cortiça (MF4, MF5 e MF8) e de granulado de cortiça (BD-2/3 e BD-0,5/1) numa matriz polimérica de polietileno e a produção de peças através de moldação rotacional (Figura 10). Os resultados são apresentados na Tabela 2.

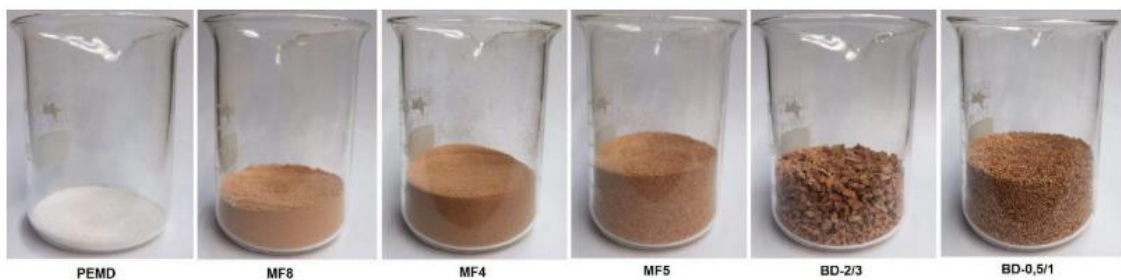










Figura 10. Comparação das densidades do PE e da cortiça [8]

Vasco Araújo demonstrou que apenas é possível obter peças completas utilizando os microfinos 5 e 8 (MF5 e MF8, respetivamente) para a percentagem máxima de cortiça incorporada de 20% devido ao tamanho das partículas e à densidade aparente dos materiais (Tabela 2). Também comprovou que com a incorporação de 10% de cortiça do tipo MF8 na matriz, as

propriedades estéticas e as características dimensionais são melhores comparativamente com a restante panóplia de tipos de cortiça e com outras percentagens de cortiça.

Concluiu também que com a incorporação de cortiça, as peças apresentam propriedades mecânicas reduzidas e uma espessura maior quando comparadas com as peças em polietileno, devido à diferença de densidade aparente dos materiais, à presença de vazios e à falta de adesão entre a matriz e a carga que origina má compactação do material aquando do processamento da peça. As peças com 10% de cortiça incorporada absorvem cinco vezes menos energia e têm uma espessura 1,5x superior às peças de polietileno virgem. Com o aumento da percentagem de cortiça incorporada, a compactação e a dispersão da carga na matriz diminuem, assim como a resistência ao impacto das peças. Portanto, as peças de compósito com 10% de cortiça MF8 exibiram melhor comportamento mecânico.

Tabela 2. Resultados obtidos da produção de peças de compósito de polímero/cortiça [8]

Micro-finos	Cortiça	10%	15%	20%
MF5				
MF8				

Luís Rodrigues^[14] estudou a incorporação de uma etapa de pressurização interna no molde na fase de arrefecimento do processamento de peças com compósitos de polietileno e 10% de cortiça MF8 (Figura 11) e a produção de peças de compósito de bicamada (Figura 13). Este estudo teve como objetivo melhorar as propriedades mecânicas das peças de compósitos de cortiça produzidas por Vasco Araújo. Os resultados são apresentados nas Figuras 12 e 14.

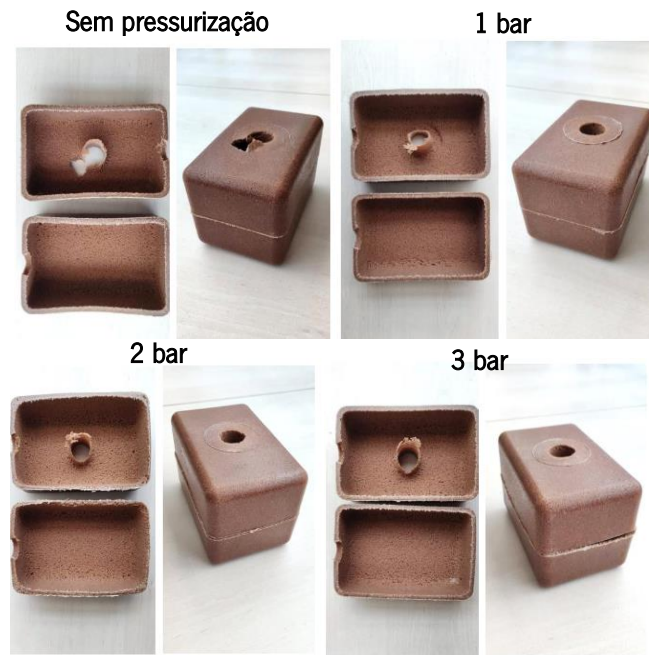


Figura 11. Peças produzidas em PE/10% de cortiça MF8 [14]

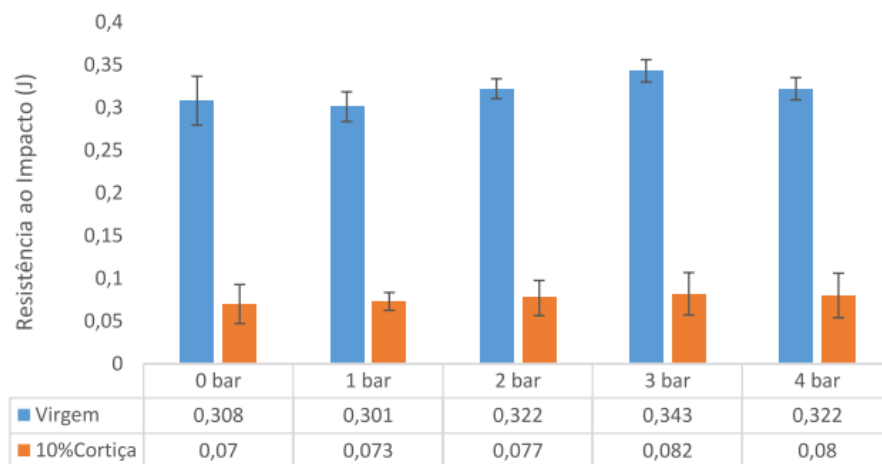


Figura 12. Resultados obtidos nos testes ao impacto a peças monocamada de PE virgem e PE/10% MF8 sem pressurização e com 1, 2, 3 e 4 bar de pressão aplicada [14]

A introdução da etapa de pressurização diminui 30% do tempo de ciclo e auxiliou na compactação dos materiais contra a parede do molde e, portanto, as peças possuem menor espessura e contração mais controlada diminuindo a probabilidade de empeno das peças produzidas. No entanto, as peças são escuras comparativamente com a cor típica da cortiça tanto com pressurização como sem a sua aplicação. Verifica-se também que a pressurização não melhora significativamente as propriedades de resistência ao impacto das peças produzidas em

PE virgem e de PE/10% de cortiça, uma vez que a pressurização na fase de arrefecimento não elimina totalmente os vazios existentes.

Já com introdução de uma segunda camada de material polimérico nas peças de compósito, há uma melhoria das propriedades mecânicas tendo-se verificado uma resistência ao impacto quatro vezes superior às peças monocamada. No entanto, as peças de bicamada com 10% de cortiça suportam três vezes menos força do que as peças de bicamada de polietileno virgem.

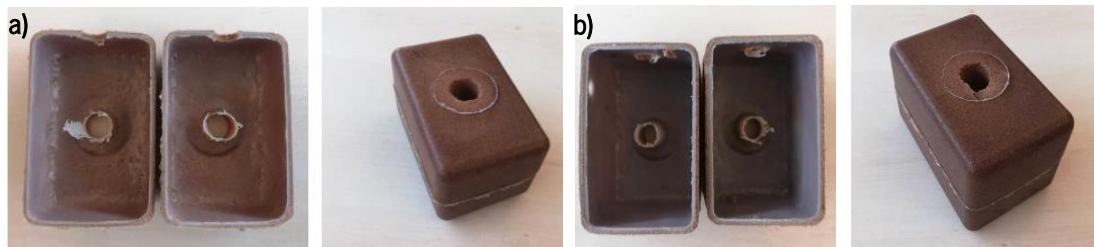


Figura 13. Peças bicamada com: a) 50 g de PE virgem na segunda camada e b) 75 g de PE virgem na segunda camada [14]



Figura 14. Valores médios da força máxima suportada e energia absorvida consoante o tipo de peça processada [14]

2.3. A cortiça

A cortiça é um material muito usado pela Humanidade desde a Antiguidade como artefacto flutuante e como vedante. Este material natural é a casca do tronco e ramos do sobreiro (*Quercus suber L.*) que é extraída de forma sustentável sem prejudicar o normal desenvolvimento da espécie e sem danificar a árvore (Figura 15). [30]

O sobreiro é uma espécie bem adaptada ao clima mediterrânico caracterizado por períodos de seca quente e invernos amenos, razão pela qual Portugal é um dos maiores produtores de cortiça do mundo. É também a única espécie vegetal capaz de produzir cortiça de forma sustentável e com a máxima qualidade devido ao facto de ser a única árvore cuja casca tem capacidade de se autorregenerar, característica que faz da cortiça um material biológico, ecológico e renovável, difícil de ser substituído por materiais sintéticos. [6]

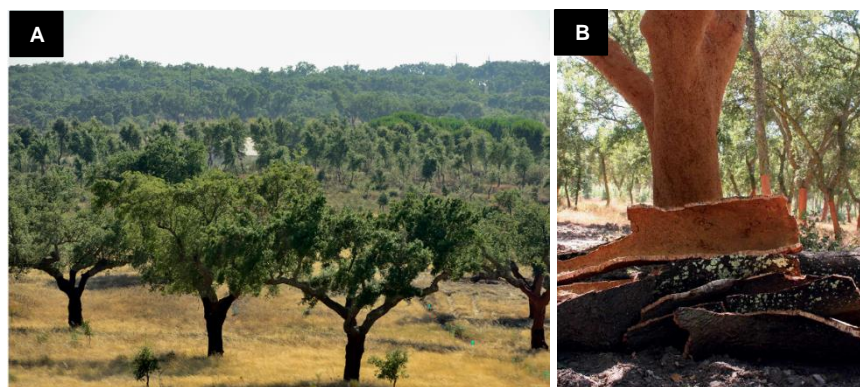


Figura 15. A – Montado de sobreiro [31]; B – Sobreiro descortiçado [31]

Enquanto matéria-prima, o ciclo de vida da cortiça começa com a extração da casca dos sobreiros, denominada descortiçamento e que ocorre entre os meses de maio e agosto, altura em que as árvores se encontram na fase mais ativa do seu crescimento e as novas células de cortiça quebram facilmente, facilitando assim a remoção da casca do tronco. O descortiçamento é um processo manual ancestral, que não requer o abate de sobreiros e que apenas pode ocorrer pela primeira vez ao fim de 25 anos e, em média, a cada 9 a 12 anos, perfazendo um total de 15 a 18 vezes ao longo da sua longevidade que é, em média, de 200 anos. [6][33]

No primeiro descortiçamento ou desbóia é obtida a cortiça virgem, cuja estrutura é muito irregular e com uma dureza elevada que a torna mais difícil de trabalhar e, portanto, não apresenta a qualidade ideal para a produção de rolhas. No segundo descortiçamento é obtida a cortiça secundeira, de estrutura mais regular e textura menos dura, mas ainda imprópria para o fabrico

de rolhas. Desta forma, é apenas a partir do terceiro descortiçamento que se obtém a cortiça amadia ou de reprodução com propriedades adequadas para a produção de rolhas de qualidade, uma vez que já apresenta uma estrutura regular. Após o descortiçamento, a cortiça é sujeita a um conjunto de etapas onde é triada, cozida, selecionada e armazenada até se tornar um produto final com as características e propriedades conhecidas. [6][33][34]

A cortiça proveniente dos dois primeiros descortiçamentos, das podas e limpeza dos sobreiros, bem como a cortiça que não é utilizada para a produção de rolhas de cortiça resultam em matéria-prima para isolamento, pavimentos e produtos para áreas tão diversas como a construção, a moda, o *design*, a saúde, a produção de energia ou a indústria aeroespacial. O processo produtivo integrado, através do qual assegura a reutilização de todos os subprodutos resultantes da transformação da cortiça sem que existam desperdícios ou resíduos de cortiça pode ser observado na Figura 16. Desta forma, a extração da cortiça mantém a vitalidade dos montados, promove o desenvolvimento económico, ambiental e social que lhe está associado e permite que a cortiça se distinga entre as matérias-primas sustentáveis. [36–38]

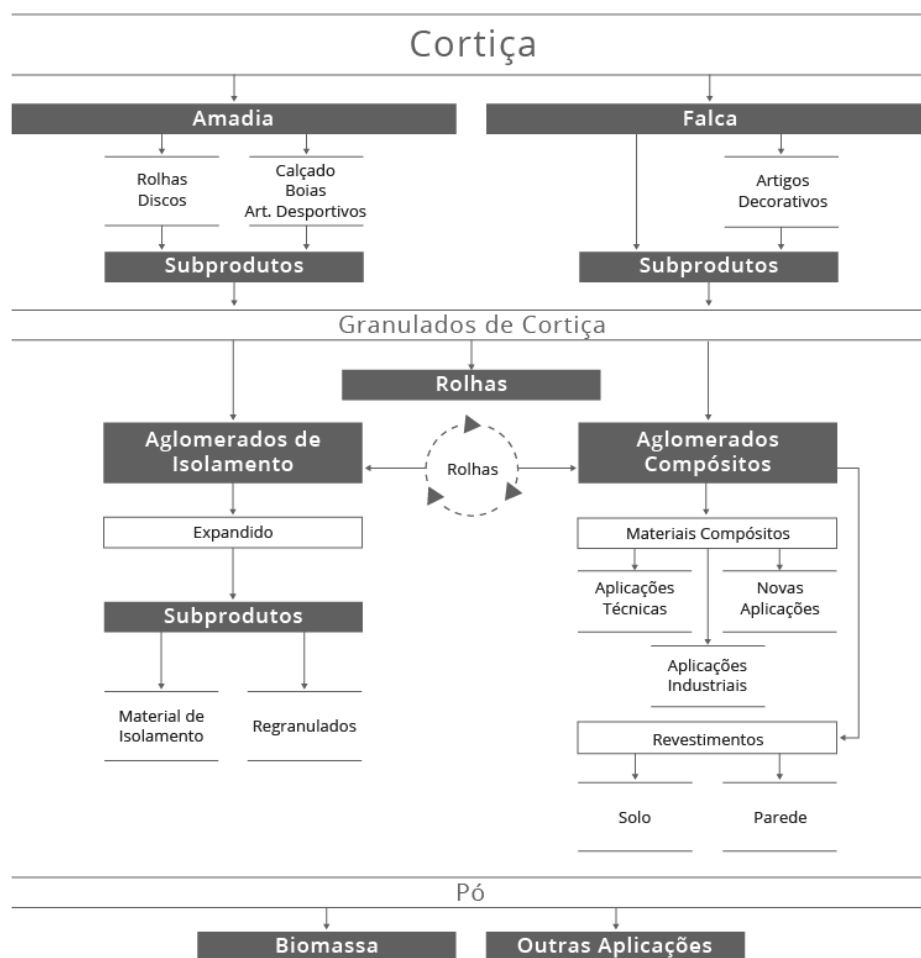


Figura 16. Esquema de economia circular desde a matéria-prima até à aplicação final [5]

2.3.1. Produção nacional de cortiça

Na vanguarda do setor, Portugal é o líder mundial na produção, transformação e comercialização da cortiça. Os montados de sobreiro em Portugal ocupam uma área estimada de 734 mil hectares de área de floresta de montado, o que equivale a 23% da área florestal nacional e a 34% de área mundial de plantação de sobreiros. [6][38][39]

Anualmente, Portugal produz cerca de 100.000 toneladas de cortiça, o que corresponde a 50% da produção e transformação mundial, sendo, por isso, o maior produtor de cortiça responsável por 65% das exportações mundiais para mais de 130 países. Os principais países de destino das exportações portuguesas de cortiça na Europa são França (18,9%), Espanha (13,2%), Itália (10%) e Alemanha (7,4%). Adicionalmente, Portugal ocupa a terceira posição como importador mundial de cortiça, que utiliza para transformação e posterior exportação sob a forma de produtos de consumo final. A nível das exportações nacionais, o setor da cortiça ocupa 2% do valor das exportações totais de bens portugueses, o que equivale a 986 milhões de euros. Na Tabela 3 pode observar-se a área mundial de montado e a produção anual dos principais produtores de cortiça. [40]

Segundo a APCOR – Associação Portuguesa de Cortiça, relativamente ao ano de 2016, o setor da cortiça contou com 685 empresas a operar em Portugal que produzem cerca de 40 milhões de rolhas por dia e que empregam 8310 trabalhadores. O principal setor de destino dos produtos de cortiça é a indústria vinícola que absorve 72% de tudo o que é produzido, seguido do setor da construção civil com 25% onde estão incluídos os pavimentos, isolamentos e revestimentos. [41]

Tabela 3. Área mundial e produção anual de montado de sobreiro, adaptado de [31][33]

País	Área mundial		Produção anual	
	Hectares	%	Toneladas	%
Portugal	736.775	34	100.000	49,6
Espanha	574.248	27	61.504	30,5
Marrocos	383.120	18	11.686	5,8
Argélia	230.000	11	9.915	4,9
Tunísia	85.771	4	6.962	3,5
França	65.228	3	5.200	2,6
Itália	64.800	3	6.161	3,1
Total	2.139.942	100	201.428	100

2.3.2. Principais características da cortiça

Apresentada como um dos materiais mais versáteis do mundo, a cortiça exibe um conjunto de características que a tornam um material único, nomeadamente, a leveza e a fluabilidade devido a mais de 50% do seu volume ser composto por ar e a excelente capacidade de isolamento acústico e térmico, uma vez que possui elementos gasosos que estão contidos em compartimentos impermeáveis e isolados uns dos outros, o que resulta numa baixa condutividade térmica, sonora e vibrática. A cortiça é também impermeável a líquidos e gases e a sua resistência à humidade permite-lhe envelhecer sem se deteriorar; apresenta uma lenta combustão o que a torna um retardador natural do fogo e uma espécie de barreira contra os incêndios; não produz chama e não liberta gases tóxicos durante a combustão. Apresenta uma elevada resistência ao atrito, uma excelente elasticidade e compressibilidade e uma memória elástica, uma vez que é o único sólido que sendo comprimido de um lado não aumenta de volume do outro e pode ser comprimido até cerca de metade da sua largura sem perder flexibilidade e descomprime recuperando a sua forma inicial e volume assim que deixa de ser pressionado. É capaz de se adaptar às variações de temperatura e pressão sem sofrer variações, é hipoalergénica e, por isso, contribui para a proteção contra alergias; confortável devido à sua capacidade de absorver choques e suave ao toque uma vez que apresenta uma temperatura semelhante à do corpo humano e, por isso, transmite uma sensação de conforto. [42][43]

2.3.3. Estrutura celular e composição química da cortiça

As propriedades de um material estão diretamente relacionadas com a estrutura macromolecular dos seus componentes e com a sua composição química e só através da sua análise é possível realizar uma caracterização completa e fundamentada. Como tal, em 1665, Robert Hooke através da observação da cortiça ao microscópio ótico identificou pela primeira vez, a unidade básica da estrutura de materiais biológicos, cuja designação atribuída foi de “célula” derivada do latim *cella* e que significa pequeno compartimento. Esta descoberta constituiu um grande avanço na ciência e foi registada em desenho por Hooke no livro *Micrographia*, como se pode observar na Figura 17. [44]

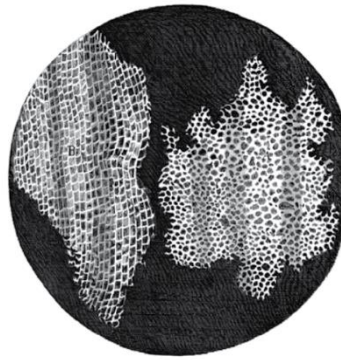


Figura 17. Desenho de Robert Hooke da estrutura celular da cortiça observada ao microscópio, adaptado de [45]

Mais tarde, em 1988 Antony Leeuwenhoek observou também pela primeira vez a cortiça por microscopia eletrónica de varrimento (SEM) e estudou a sua estrutura celular. A cortiça pode ser descrita como um tecido homogéneo de células de paredes finas, dispostas regularmente e que formam uma estrutura alveolar tridimensional, muito semelhante à de um favo de mel, sem espaços vazios entre as células contíguas, tal como representado nas Figuras 18 e 19. [45]

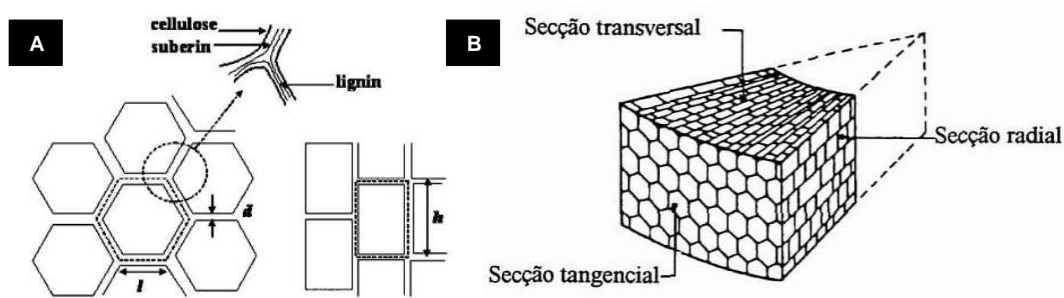


Figura 18. Representação esquemática das células de cortiça (A) e da disposição celular (B) [46][47]

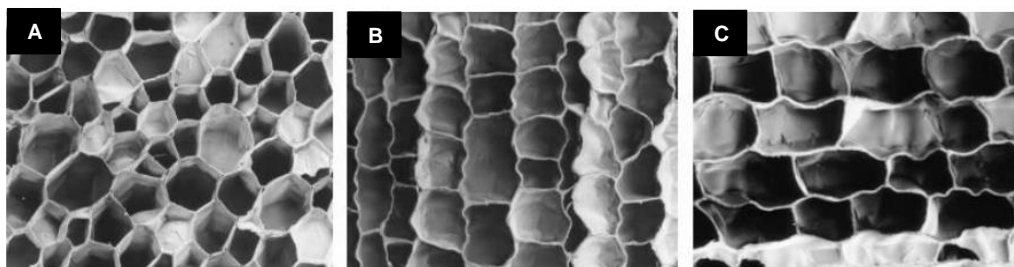


Figura 19. Estrutura da cortiça analisada por SEM: A: secção tangencial; B: secção transversal e C: secção radial [47]

Os três planos perpendiculares que compõem a estrutura celular da cortiça são:

1. Tangencial – plano perpendicular à direção radial da árvore
2. Transversal – plano perpendicular à direção axial da árvore
3. Radial – plano perpendicular à direção tangencial da árvore [44][46]

Analisando as Figuras 18B e 19, constata-se que a estrutura celular da cortiça difere nas três secções que a constituem e, por isso, caracteriza-se como anisotrópica. Na secção tangencial observa-se uma estrutura alveolar semelhante a favos de mel, composta por células com a forma de um prisma, pentagonal ou hexagonal, que podem medir entre 10 e 50 μm . Já as secções transversal e radial mostram uma estrutura que se assemelha a uma “parede de tijolos” em que as células são alongadas, dispostas em fiadas contíguas e podem ser descritas como prismas retangulares. Devido ao facto de as células de cortiça serem compostas maioritariamente por ar, isto é, 90% do volume das células ser ar e que está concentrado nas paredes celulares, a cortiça possui propriedades únicas, como referido anteriormente (Capítulo 2.3.2.). [30][42–44][48]

A constituição química da cortiça depende de fatores como origem geográfica, clima, solo, origem genética, dimensões da árvore, idade e condições de crescimento. Para além disto, a análise quantitativa dos componentes da cortiça e o seu balanço percentual são difíceis de ser obtidos com exatidão, devido à dificuldade em extrair os componentes da cortiça e isolá-los no estado puro. Sendo assim, será apresentada a proposta da composição da cortiça estabelecida por Luís Gil. Na cortiça os componentes que compõem por ordem de importância a parede celular são [30][46]:

- suberina (45%) – principal componente estrutural da parede celular da cortiça e responsável pela sua compressibilidade e elasticidade.
- lenhina (27%) – responsável pela estrutura da cortiça.
- polissacáridos (12%) – também ligados à estrutura da cortiça.
- os ceroides (6%) – contribuem para a impermeabilidade da cortiça.
- taninos (6%) – responsáveis pela proteção do material.
- cinzas (4%).

A parede celular da cortiça é composta por dois tipos de componentes, estruturais e não estruturais. Os primeiros, constituídos por suberina, lenhina e polissacáridos, são macromoléculas de natureza polimérica, insolúveis que conferem às células a sua estrutura e grande parte das suas propriedades e, portanto, não podem ser removidos da parede celular sem causarem alterações significativas na estrutura e nas propriedades das células. Os componentes não estruturais, podem ser classificados em extrativos e componentes inorgânicos. Os extrativos são compostos orgânicos de baixa massa molecular, solúveis e que podem ser removidos das células sem causarem alterações significativas na sua estrutura, por solventes adequados. Estes são

divididos em ceras, que contribuem para a impermeabilização da cortiça e em taninos, que desempenham funções protetoras contra os ataques de organismos biológicos. Já os componentes inorgânicos são geralmente as cinzas, isto é, o resíduo após a incineração total. [30][44]

A estrutura celular da parede da cortiça consiste numa parede fina constituída por lenhina (parede primária interna), uma parede secundária composta por suberina e substâncias ceroides dispostas alternadamente e uma parede terciária fina de polissacáridos como representado na Figura 20. [46][49]

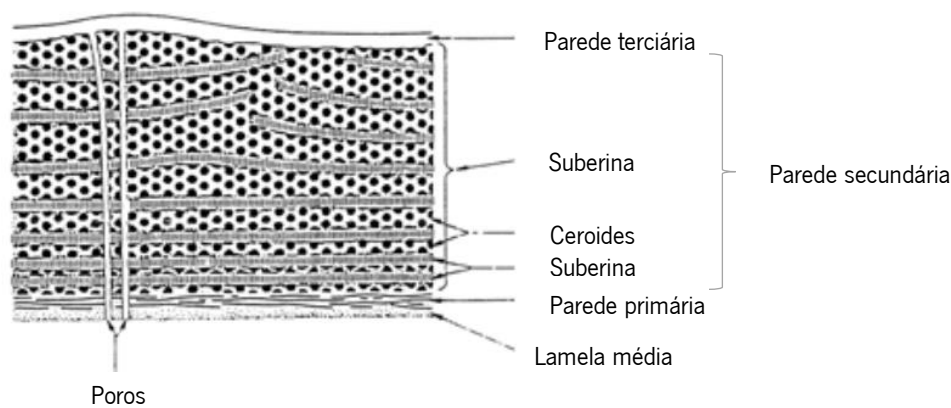


Figura 20. Esquema da microestrutura da cortiça, adaptado de [49]

A suberina, como referido anteriormente, é o principal componente estrutural da parede celular da cortiça e, como tal, não pode ser removida sem destruir de forma irreversível a estrutura e organização celular. Em estudos realizados por Pereira *et al.*^[50], nos quais a suberina foi parcialmente removida em amostras de cortiça, concluiu-se que a estrutura celular foi substancialmente destruída, como é possível observar na Figura 21. Nesta é possível observar a secção radial cortada na amostra em que a zona à direita onde a cortiça foi removida perdeu completamente a sua estrutura celular, enquanto que na parte interna onde não foi removido nenhum componente manteve-se a estrutura celular. [50]

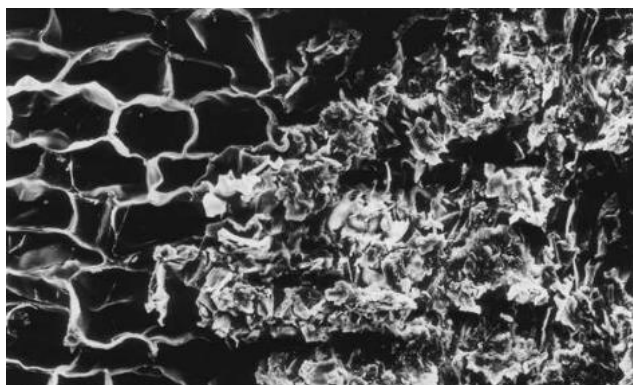


Figura 21. Imagens SEM de cortiça em que foi removida parte da suberina da parede celular [50]

Com base nos vários estudos, a suberina contém dois tipos de monómeros, glicerol e ácidos gordos de cadeia longa e álcoois, que são ligados por ligações éster entre os grupos hidroxilo e carboxílico. É também considerada como sendo um polímero formado por uma parte constituída por poliésteres alifáticos e, por outra constituída por grupos aromáticos similares aos encontrados na lenhina. No entanto, nem toda a comunidade científica concorda com esta caracterização, uma vez que a composição química da suberina foi estudada num grupo restrito de espécies. No caso da espécie de cortiça usada para o estudo (*Quercus suber cork*) certos estudos indicam que a suberina deve ser considerada um componente estrutural alifático da cortiça, como definiu H. Pereira^[50] nos seus estudos. Na Figura 22 é possível observar uma proposta da estrutura química da suberina, uma vez que o conhecimento atual é insuficiente para definir uma melhor arquitetura molecular. [44][47][48]

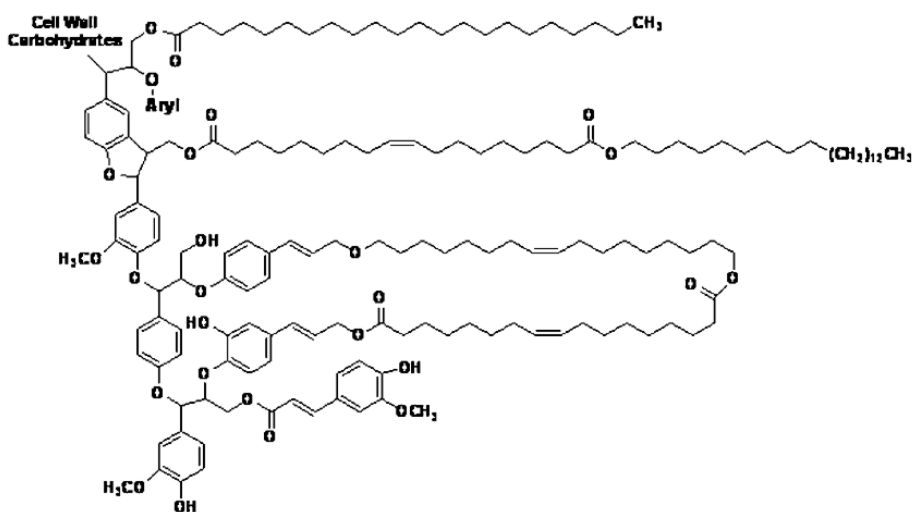


Figura 22. Proposta de modelo da suberina presente na espécie *Quercus suber cork* [46]

Tal como na suberina, a caracterização química individual da lenhina presente na cortiça é difícil de ser conseguida com precisão, uma vez que possui várias ligações com a suberina na parede celular. Todavia, classifica-se como um polímero de elevada massa molecular de natureza aromática e responsável por conferir rigidez à parede celular e por oferecer suporte mecânico. H. Pereira^[44] estudou o comportamento da estrutura celular da cortiça em que a lenhina foi parcialmente removida. Na Figura 23 é possível observar na parte externa onde foi retirada a lenhina, as células colapsaram totalmente, isto é, achataram sem a presença de lenhina. De modo a perceber melhor a estrutura da lenhina foi criado um modelo que resume as principais ligações e grupos funcionais presentes neste polímero, representado na Figura 24. [44]

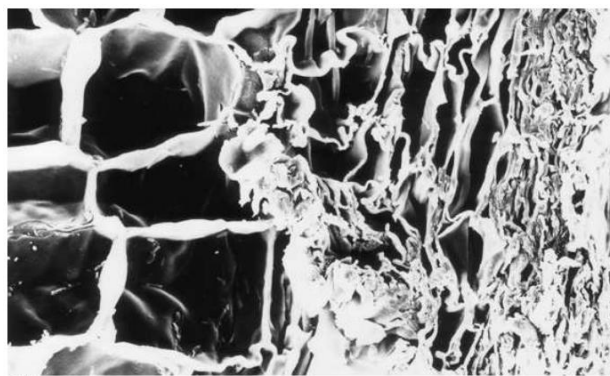


Figura 23. Imagens SEM de cortiça em que foi removida parte da lenhina da parede celular [50]

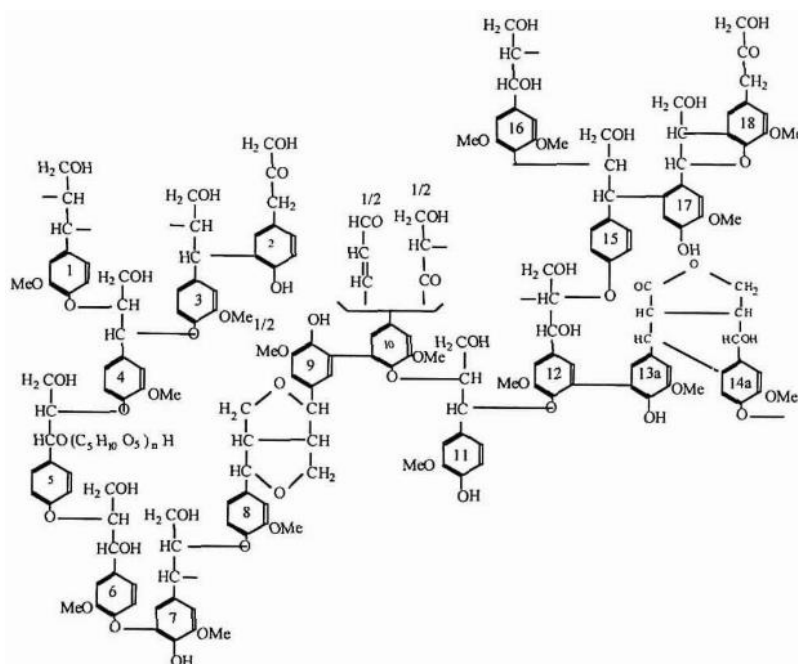


Figura 24. Proposta de modelo da lenhina [47]

Para além dos principais componentes macromoleculares, a suberina e a lenhina, existem outros componentes presentes em concentrações mais baixas que têm uma importante influência nas propriedades químicas e físicas da cortiça, nomeadamente os polissacáridos que, associados à lenhina, são responsáveis pela estrutura de suporte das paredes das células vegetais. Estes são de baixo peso molecular e constituídos por dois tipos de polímeros: a celulose (homopolímero) e a hemicelulose (heteropolímero).

A celulose é um polímero semicristalino linear formado por unidades de D-glucopiranoose, interligados com ligações β -(1-4)-Glucosídicas, é insolúvel e a pequena quantidade de celulose na parede celular da cortiça faz com que ela não tenha um papel determinante nas propriedades da cortiça, ao contrário do que acontece na madeira, uma vez que esse papel na cortiça é desempenhado pela suberina. A sua estrutura química pode ser observada na Figura 25. [44][46]

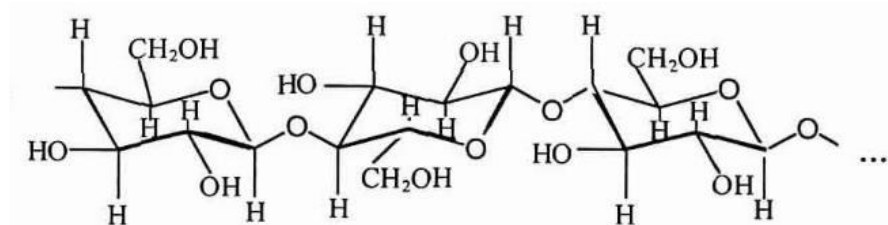


Figura 25. Estrutura química da celulose [47]

As hemiceluloses são polímeros totalmente amorfos e de baixo peso molecular, formadas por unidades de glucuronoxilano e outros polissacáridos. As suas macromoléculas estão dispersas por entre os microfibrilos de celulose e a presença de grupos hidroxilo (OH) e acetilo (C₂H₃O) na estrutura deste biopolímero faz com que seja solúvel em água. [44][51]

Como referido anteriormente, a cortiça também possui alguns componentes não estruturais de baixo peso molecular, isto é, que não estão ligados quimicamente à estrutura principal e, portanto, são facilmente extraíveis com solventes sem afetar a estrutura celular e as propriedades mecânicas da cortiça. Estes componentes dividem-se em alifáticos e fenólicos, onde se incluem os ceroides, que são responsáveis pela impermeabilidade da cortiça e os taninos, respetivamente. Os primeiros são extraídos por solventes não polares ou de baixa polaridade, como benzeno ou clorofórmio e os segundos são extraídos por solventes polares como a água e o etanol. [44][46]

Sen *et al.*^[52] estudaram as transformações químicas da cortiça quando esta é sujeita a temperatura através da análise das perdas de massa, variação da cor e da análise de FTIR. Este estudo permitiu concluir que a cortiça é considerada termicamente estável a temperaturas abaixo

dos 200 °C e a perda de massa começa a ser considerável a partir desta temperatura e aumenta para tempos de exposição superiores. A Tabela 4 apresenta os resultados da perda de massa com a temperatura (150 a 400 °C) e a permanência à mesma (5 a 90 min) para uma cortiça em grânulos com dimensões 2 e 10 mm.

Tabela 4. Resultados da perda de massa com a temperatura e o tempo de permanência à mesma [52]

Temperature	Time (min)				
	5	10	20	60	90
150 °C			2.8		2.7
200 °C		3.5	4.7	11.2	13.2
250 °C	3.7	13.4	15.9	26.5	34.9
300 °C	18.4	26.2	40.5	46.0	52.2
350 °C	39.5	47.9	65.3	71.1	
400 °C	36.0	59.3			

Os espectros de FTIR, representados na Figura 26 mostram que a maior modificação que se verifica é a redução das bandas O-H (3000-3800 cm⁻¹) e C-O (1000-1200 cm⁻¹) com a temperatura e com o tempo de permanência à mesma. As bandas de polissacáridos a 3425, a 1051 e a 1110 cm⁻¹ mostram uma grande diminuição com a exposição à temperatura, o que significa que estes componentes são os mais sensíveis à temperatura. Já as bandas C-H a 23 e 2852 cm⁻¹, que representam a suberina, só desaparecem após 60 minutos a 350 °C, o que comprova que a suberina é o componente com maior resistência ao calor. As bandas da lenhina a 1510, 1461 e 1259 cm⁻¹ decrescerem apenas para temperaturas superiores a 250 °C, o que significa que até esta temperatura a lenhina é um componente termicamente estável.

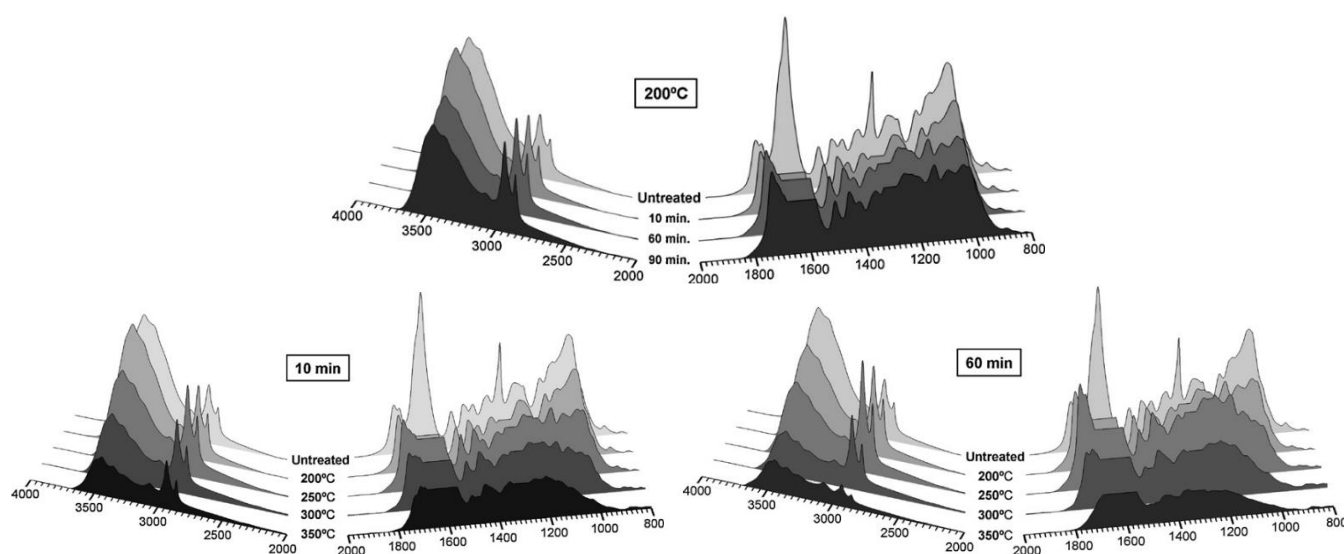


Figura 26. Resultados obtidos nos espectros de FTIR Nota: a banda a 1626 cm⁻¹, que corresponde ao cálcio oxalato, foi normalizada uma vez que é resistente às temperaturas testadas [52]

Os parâmetros de cor e de luminosidade das amostras de cortiça sujeitas a temperatura e tempo, comparativamente com uma amostra de cortiça em pó virgem sofrem um decréscimo com o aumento da temperatura até a amostra de cortiça estar durante 20 minutos a 300 °C e o valor de variação de cor com a amostra de referência atingir e manter-se a 40-42.

A variação de cor para temperaturas entre 150 e 200 °C, onde a perda de massa baixa não ocorre por decomposição química significativa, mas é originada pelos extrativos e carboidratos hidrolisados e pelas reações com componentes da parede celular da cortiça, particularmente com a lenhina (Tabela 4). Efetivamente acima dos 200 °C há decomposição das hemiceluloses e formação de produtos de oxidação que têm um forte contributo para a mudança de cor na cortiça. Desta forma, a permanência da cortiça em pó à temperatura induz alterações na sua composição química.

Para valores de perda de massa até cerca de 10%, houve uma diminuição abrupta da luminosidade (de 52 para 27), do parâmetro a^* (de 14 para 6) e do parâmetro b^* (de 23 para 10); para perda de massa entre 10 e 30%, a taxa de perda de massa foi menor (L^* - 20, a^* - 3, b^* - 5); para perda de massa acima de 30%, a variação foi pequena (L^* permaneceu constante a 18, a^* variou entre 2-3 e b^* entre 3-5). A variação da cor, dada por ΔE , com a perda de massa também mostra uma variação mais rápida para perdas de massa até cerca de 15%, seguida de uma diminuição da variação da cor até 40% de perda de massa. Para valores superiores de perda de massa, a variação de cor permaneceu constante, isto é, foi atingida a cor final da cortiça.

Sen *et al.*^[53] estudaram o comportamento da cortiça e dos seus componentes químicos com a temperatura através da análise termogravimétrica (TGA) e dos ensaios de calorimetria diferencial de varrimento (DSC). Os resultados são apresentados na Figura 27.

Verifica-se que a degradação térmica da cortiça começa aos 200 °C e ocorre até aos 485 °C, quando a cortiça se torna cinzas. Até aos 250 °C a perda de massa é reduzida, contrariamente ao que se constata entre 250 e 300 °C. A partir deste ponto há uma diminuição na taxa de perda de massa até aos 410 °C, aumentando de seguida.

Na Figura 27 são visíveis duas reações exotérmicas a diferentes temperaturas e que significam que a degradação da cortiça ocorre em dois estágios. O pico de maior intensidade a 314 °C corresponde a uma perda de massa de 39% e o segundo pico a 447 °C corresponde a uma perda de massa de 91%. Estes picos são influenciados pelas alterações nos componentes moleculares que compõem a cortiça, nomeadamente, os polissacáridos, a suberina e a lenhina.

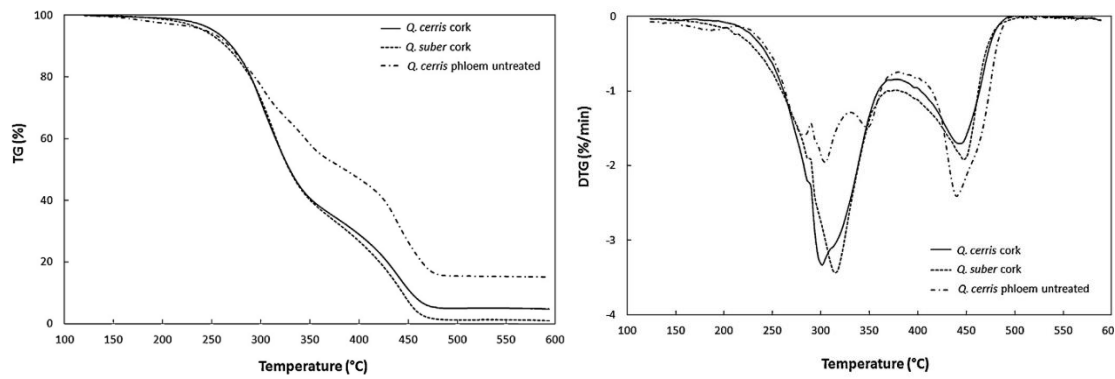


Figura 27. Resultados da degradação térmica da cortiça

No estudo mencionado anteriormente, foi demonstrado que as alterações na cor da cortiça ocorrem até a perda de massa ser aproximadamente 40% e não se verificam mais mudanças de cor nas reações subsequentes. Desta forma, as reações que contribuem para o aparecimento do primeiro pico, são as mesmas responsáveis pelo escurecimento da cortiça. Com isto, Sen *et al.* ^[53] demonstraram que os polissacáridos, principalmente as hemiceluloses, são os principais responsáveis pelo aparecimento do primeiro pico de degradação, ou seja, são os primeiros componentes estruturais a serem degradados e que contribuem para a mudança de cor na cortiça.

As amostras de cortiça em que a suberina foi retirada apresentam valores de picos exotérmicos inferiores aos da cortiça virgem, o que evidencia que este componente possui elevada resistência térmica e a sua contribuição para o primeiro pico exotérmico da cortiça é pequena. A lenhina é também um componente termicamente estável quando comparado com os polissacáridos e os extrativos e a sua perda de massa é menor no primeiro pico exotérmico (22%) do que a suberina despolimerizada (42%), o que significa que a contribuição da lenhina para o primeiro pico é menor do que a da suberina. O segundo pico exotérmico ocorre essencialmente devido à contribuição da suberina, à lenhina e à celulose, uma vez que na temperatura à qual ocorre o segundo pico, há degradação destes componentes.

2.4. Objetivos da dissertação

Os principais objetivos desta dissertação prendem-se com o estudo das condições de processamento, nomeadamente da temperatura do ar no interior do molde (PIAT) e como esta afeta as propriedades da cortiça e das peças de compósito finais, já que na técnica de moldação rotacional os tempos de ciclo são muito longos e as peças são suscetíveis de degradação termo-

oxidativa. Também foram delineadas estratégias de melhoria das propriedades mecânicas das peças através da utilização de um compósito, em pó extrudido, de polietileno e cortiça e da produção de peças bicamada, isto é, com duas camadas de material.

De modo a alcançar estes objetivos, foram definidos objetivos intermédios essenciais à organização e planeamento do trabalho:

1. Processamento dos compósitos de cortiça a diferentes temperaturas do ar no interior do molde (PIAT);
2. Otimização da temperatura do ar no interior do molde (PIAT);
3. Estudo do efeito da temperatura e do tempo nas alterações da cor na cortiça;
4. Caraterização dos compósitos de forma a estabelecer uma relação entre a incorporação de cortiça nas peças e as caraterísticas das mesmas, nomeadamente caraterização:
 - a. estética (avaliação de cor);
 - b. química (espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier*);
 - c. térmica (análise termogravimétrica);
 - d. física (medição da massa volúmica e dos ângulos de contacto);
 - e. dimensional (medição da espessura dos compósitos);
 - f. morfológica (macroscopia digital e microscopia eletrónica de varrimento);
 - g. mecânica (ensaio ao impacto *Izod* e por queda de dardo).
5. Avaliação e aplicação de estratégias de melhoria das propriedades mecânicas das peças através da utilização de um compósito pré-extrudido em que o polietileno e a cortiça foram misturados por fusão e de peças bicamada.

Na Figura 28 encontra-se ilustrado o fluxograma com a sequência de etapas do trabalho realizado, de modo a serem cumpridos os objetivos definidos anteriormente.

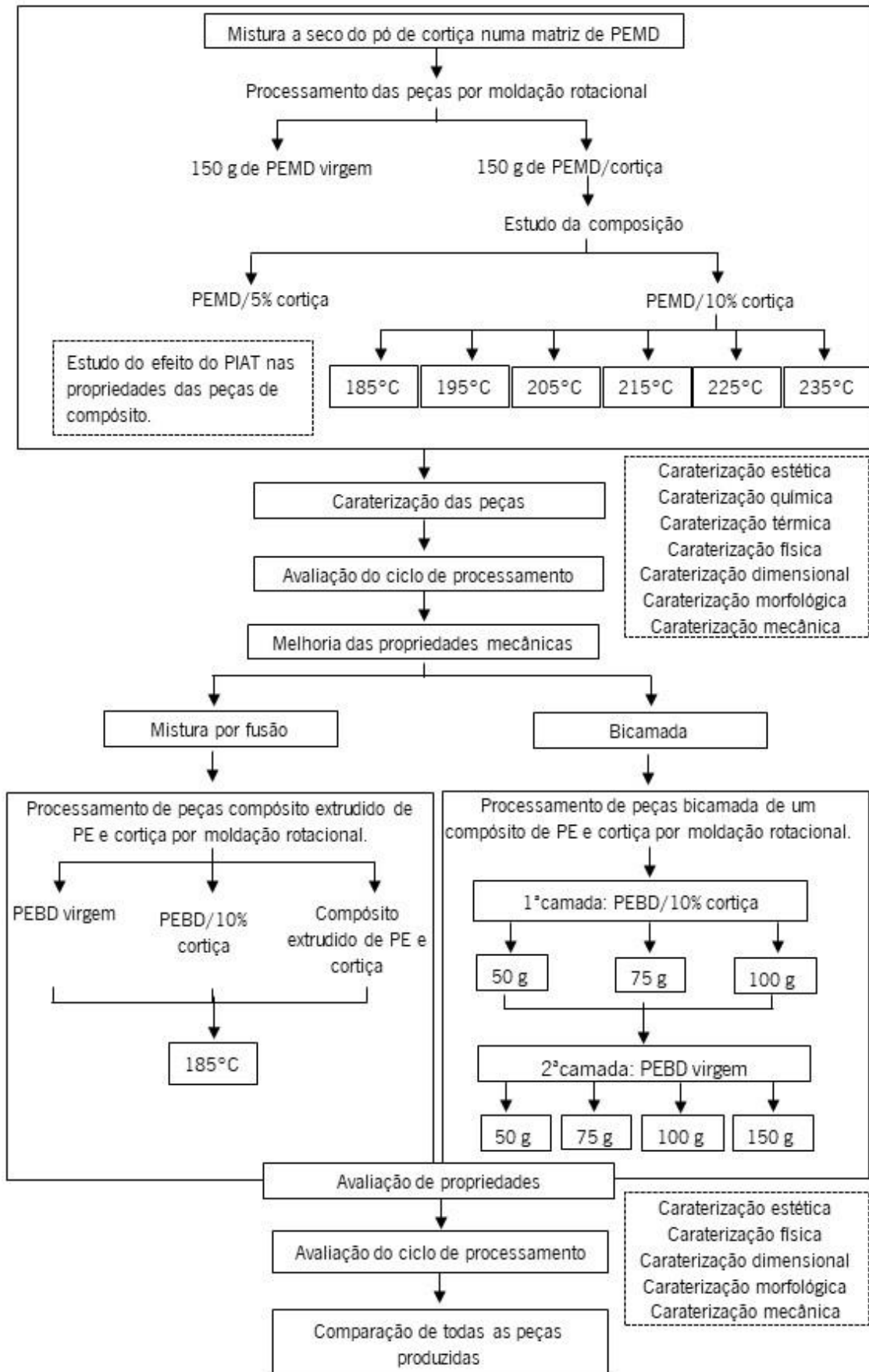


Figura 28. Esquema do trabalho realizado

Capítulo III – Componente Experimental

3.1. Matérias-primas

3.1.1. Matrizes poliméricas

No primeiro estudo foi utilizado um grau de polietileno de média densidade (PEMD), designado por *ADVANCENE EM-3405-UVH*, fornecido em pó e produzido pela empresa *ETHYDCO*. Esta matéria-prima destina-se essencialmente à produção de peças por moldação rotacional para aplicações como tanques e contentores de armazenamento de produtos químicos. Apresenta uma massa volúmica de 0,934 g/cm³ e um índice de fluidez de 5 g/10 min a 190°C (Figura 29A).

Para o segundo estudo a empresa *Amorim Cork Composites* forneceu uma matéria-prima que resultou da mistura de dois graus de polietileno de baixa densidade com cortiça MF8 incorporada, de modo a produzir um compósito extrudido adequado à produção de peças por moldação por injeção (Figura 29B). As matérias-primas designam-se por *Riblene MV 10 R* e *Lotrène FD0274* produzidas pela empresa *Versalis*. Estes graus de PEBD apresentam uma massa volúmica de 0,917 e 0,923 g/cm³ e um índice de fluidez e 65 e 2,4 g/10 min, respetivamente.

Para se comparar as características do compósito pré-extrudido, de PEBD com cortiça, foi também utilizado um polietileno de baixa densidade (PEBD), designado por *REPSOL ALCUDIA 2322M* e produzido pela empresa *REPSOL*, muito usado para a produção de peças em que se pretende dureza como por exemplo, brinquedos. Apresenta uma massa volúmica de 0,933 g/cm³ e um índice de fluidez de 22 g/10 min a 190°C (Figura 29C).

As ficha técnica destas três matérias-primas foram disponibilizadas pelos fornecedores e encontram-se nos Anexo I, II e III, respetivamente.



Figura 29. Aspeto visual dos materiais utilizados: A – PEMD; B – PEBD extrudido com cortiça; C – PEBD

3.1.2. Cortiça

Para a realização da componente experimental deste trabalho, a empresa *Amorim Cork Composites* gentilmente forneceu também um subproduto que advém do processo de transformação da cortiça, denominado micro-fino 8 (MF8). Este material apresenta um tamanho de partícula inferior a 0,250 mm e uma densidade aparente entre 75 e 95 kg/m³ (Figura 30A). Na Figura 30B apresentam-se as imagens das partículas de cortiça analisadas por microscopia eletrônica de varrimento (SEM).

A ficha técnica da cortiça MF8 encontra-se no Anexo IV.

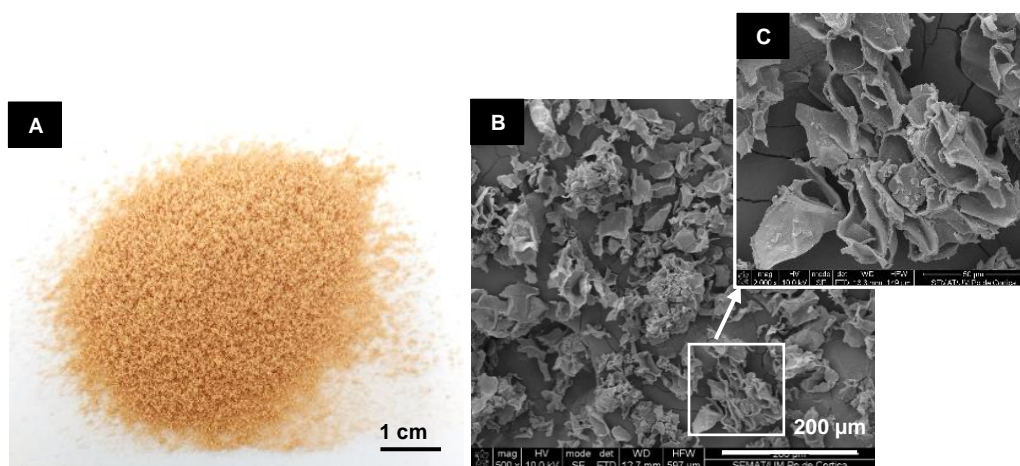


Figura 30. A – Aspeto visual da cortiça; B – Imagem dos grânulos de cortiça MF8, obtida por SEM com ampliação de 500x e C – 2000x

A seleção do tipo de cortiça resultou de estudos realizados anteriormente por Vasco Araújo^[8], onde o MF8 revelou ser o subproduto mais indicado para a produção de compósitos de cortiça e PE processados por moldação rotacional. [8]

Analisando as Figuras 30B e 30C verifica-se que as partículas de cortiça MF8 não apresentam uma estrutura alveolar, como num favo de mel, mas sim formas e tamanhos distintos entre si, o que revela uma geometria irregular deste micro-fino. Verifica-se também a presença de espaços vazios entre células em que estas tanto se encontram abertas como fechadas e que confirmam que a cortiça é um material anisotrópico.

De modo a comparar a densidade aparente do PEMD e do MF8, foram depositados 10 g de cada material num gobelé (Figura 31). Desta forma, é possível verificar que a densidade aparente do PEMD é muito superior à do MF8. [8]

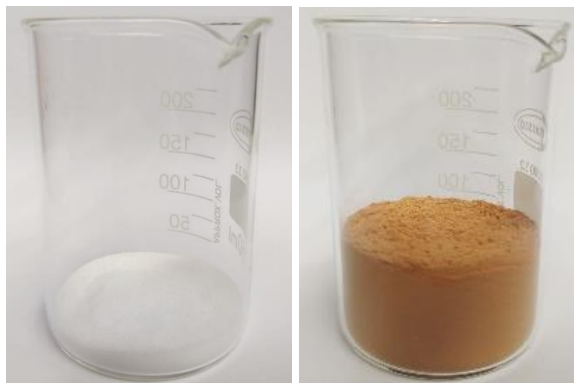


Figura 31. Comparação de densidades do PEMD e da cortiça, respetivamente

3.2. Processamento das peças

3.2.1. Máquina de moldação rotacional

Para a produção das peças foi utilizada a máquina laboratorial de moldação rotacional presente no Departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho (Figura 32). Este equipamento combina as características das máquinas *Rock and Roll* e *Shuttle*, em que o molde oscila sobre um eixo de 45° e sofre uma rotação constante de 360° num eixo horizontal. O molde está montado num sistema de carris capaz de movimentá-lo entre três zonas distintas, nomeadamente, local inicial de carregamento de material e extração da peça (A), zona de aquecimento constituída por um forno (B) e câmara de arrefecimento (C). Esta máquina laboratorial tem uma capacidade de rotação do molde e balanço do pêndulo máximos de 14 e 3,8 rpm, respetivamente. A máquina possui um sistema de pressurização no molde e um sistema de monitorização da temperatura que permite medir em tempo real o PIAT e a temperatura do forno. [19]

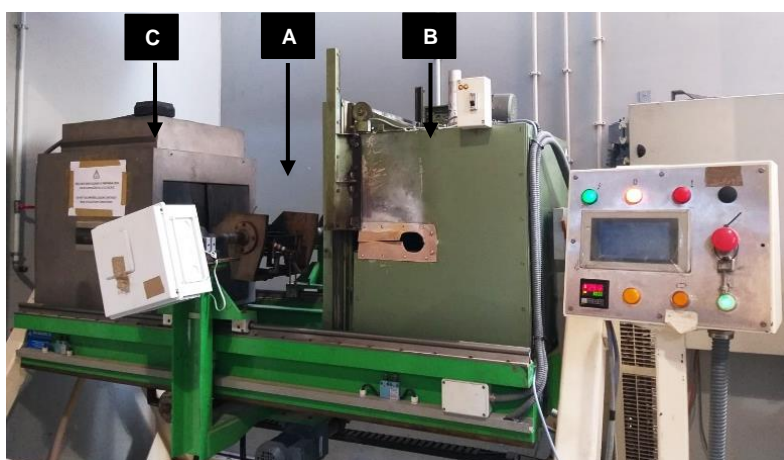


Figura 32. Máquina laboratorial de Moldação Rotacional presente na Universidade do Minho: A) local de carregamento de material e de extração da peça, B) zona de aquecimento e C) câmara de arrefecimento

3.2.2. Molde utilizado

Os moldes utilizados para a produção das peças apresentam um formato paralelepípedo com dimensões 140 x 90 x 90 mm e uma espessura de 5 mm e são constituídos por alumínio com um revestimento superficial em Politetrafluoretileno (PTFE), ou Teflon, como é comercialmente conhecido (Figura 33). Estes moldes são compostos por uma parte que se encontra fixa ao corpo da máquina e por uma parte móvel que pode ser colocada ou retirada para o carregamento de matéria-prima para a produção de peças ou para a extração das mesmas.

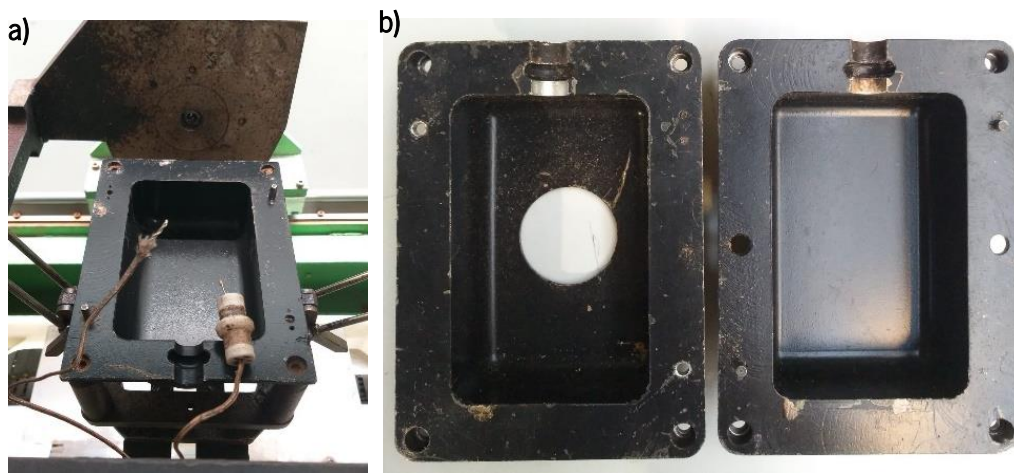


Figura 33. Molde utilizado para o processamento de peças: a) sem pressurização e b) com pressurização

A incorporação de um sistema de pressurização tem como objetivo promover e melhorar a compactação da matéria-prima, uma vez que a pressão de ar interno auxilia na remoção de bolhas de ar e na redução da porosidade durante as etapas de coalescência e solidificação.[19] A aplicação de pressão é benéfica para manter o material contra as paredes do molde aquando do arrefecimento, até se atingir a temperatura para retirar a peça do molde. Desta forma, há um aumento da uniformidade da espessura da peça, o que promove uma redução dos defeitos das peças produzidas. Para além disso, promove uma uniformidade da reprodutibilidade bem como uma otimização do tempo de ciclo de moldação rotacional. [11]

3.2.3. Monitorização da temperatura

A monitorização da temperatura é fundamental para analisar de que modo a temperatura afeta o comportamento do material em todo o ciclo de processamento por moldação rotacional, nomeadamente, nas fases de aquecimento e de arrefecimento do molde. Para isso, este equipamento possui quatro termopares do tipo K, mas apenas dois são utilizados, nomeadamente,

o *sensor 1* e *sensor 2*, que registam, respetivamente, a temperatura no exterior do molde, isto é, dentro do forno (A) e a temperatura do ar no interior do molde (B) (Figura 34).

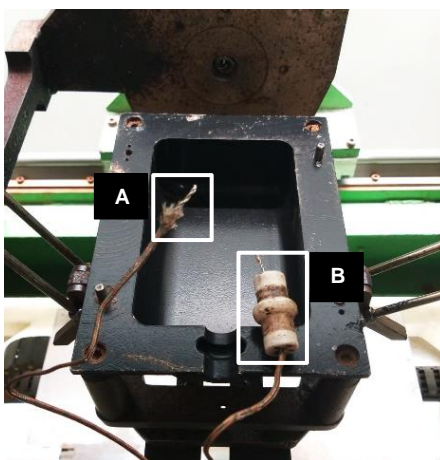


Figura 34. Localização dos termopares do sistema de monitorização de temperaturas: A) leitura da temperatura do forno, B) leitura da temperatura do ar dentro do molde

3.3. Composição de materiais e condições de processamento

Numa primeira fase deste estudo o pó de cortiça MF8 foi incorporado na matriz polimérica de PEMD por mistura a seco dos materiais, tendo sido utilizados 150 g de massa total para a produção de peças, numa proporção de polímero/cortiça 90/5% e de 90/10%, em peso. As peças de PEMD/5% cortiça foram produzidas às temperaturas de processamento de 155, 165, 175 e 185 °C. Já as peças de PEMD/10% cortiça, como possuem maior percentagem de cortiça foi necessário elevar a gama de temperaturas de processamento para valores entre 175 °C e 235 °C, com 10 °C de diferença entre si. Desta forma, foi possível comparar as características das duas composições de polímero/cortiça e estudar o efeito da temperatura do ar no interior do molde (PIAT) nas características das peças e otimizar a janela operatória, de modo a garantir que o material se encontre totalmente fundido, mas sem que ocorra degradação. Também foram produzidas peças em PEMD virgem para estudar o efeito da incorporação de cortiça nas peças produzidas.

A segunda fase deste estudo consistiu na utilização de um compósito pré-extrudido de PEBD com cortiça MF8 incorporada, fornecido pela empresa *Amorim Cork Composites*. Esta opção consistiu na mistura por fusão dos materiais através da produção de compósitos por extrusão e surgiu para explorar uma alternativa à mistura a seco da matriz polimérica com a cortiça e como

uma estratégia de melhoria das propriedades mecânicas de uma peça de PE com cortiça incorporada. Como se trata de um compósito com PEBD, utilizaram-se temperaturas de processamento mais baixas 125, 135, 155, 185 e 205 °C. Para efeitos comparativos foram produzidas também peças de PEBD com a incorporação de 10% de cortiça MF8 com 150 g de massa total e peças com a mesma massa de PEBD virgem.

Para efeitos comparativos todas as peças foram produzidas nas condições apresentadas na Tabela 5 e à temperatura de processamento (PIAT) de 185 °C.

Tabela 5. Condições de processamento para efeito comparativo de propriedades

Massa total [g]	Temperatura do forno [°C]	Temperatura de extração [°C]	PIAT [°C]	Balanço do pêndulo [rpm]	Rotação do molde [rpm]
150	300	60	185	1,5	7

Também com o intuito de se obter uma melhoria das propriedades mecânicas de uma peça de PE com cortiça incorporada foram produzidas peças bicamada. A produção destas peças consiste na realização de dois ciclos de processamento, ao invés de um como nas peças monocamada. Para isto, é produzida uma peça de compósito por moldação rotacional e que constitui a camada externa da peça final. Após esta etapa terminar, o molde é aberto e com o auxílio de um berbequim é feito um furo na peça, por onde será colocado PEBD virgem, que dará origem à segunda camada, ou seja, à camada interna. Por fim, dá-se início ao segundo ciclo de moldação rotacional e obtém-se uma peça final com duas camadas.

Para a produção das peças bicamada utilizaram-se a matriz polimérica PEBD virgem *REPSOL ALCUDIA 2322M* e a cortiça MF8. Na primeira camada a proporção de polímero/cortiça foi de 90/10% e na segunda camada, ou camada interior, utilizou-se a matriz polimérica PEBD virgem. Esta matriz polimérica é menos sensível à temperatura do que o PEMD e, por isso, é a mais adequada para a produção de peças que sofrem dois ciclos de processamento. As formulações para todos os compósitos das peças bicamada estão indicadas na Tabela 6.

Nas peças bicamada foi aplicada uma pressão de 1 bar de ar comprimido apenas na fase de arrefecimento. A aplicação de pressurização surge como uma estratégia de diminuição da probabilidade de empeno e uma contração mais controlada da peça na fase de arrefecimento, o que promove uma melhoria na sua morfologia e aparência final. Por fim, também se trata de uma

estratégia de redução do tempo de ciclo, uma vez que as peças bicamada são sujeitas a dois ciclos de processamento. [11]

Tabela 6. Plano de formulações para as peças bicamada

Matéria-prima	Nome	1ªcamada		2ªcamada	Massa total [g]
		Cortiça [%]	Massa [g]	Massa [g]	
PEBD e cortiça MF8	PEBD/cortiça [50+50]	10	50	50	100
	PEBD/cortiça [50+75]			75	125
	PEBD/cortiça [50+100]			100	150
	PEBD/cortiça [50+150]			150	200
	PEBD/cortiça [75+50]	10	75	50	125
	PEBD/cortiça [75+75]			75	150
	PEBD/cortiça [75+100]			100	175
	PEBD/cortiça [75+150]			150	225
	PEBD/cortiça [100+50]	10	100	50	150
	PEBD/cortiça [100+75]			75	175
	PEBD/cortiça [100+100]			100	200
	PEBD/cortiça [100+150]			150	250

Para comprovar a necessidade de aplicação de pressurização produziram-se peças sem a aplicação de pressurização e peças com 1 bar de pressão, apresentadas respetivamente na Figura 35. Sem aplicação de pressurização, as peças de bicamada apresentam-se inacabadas, isto é, nos cantos há falta de material. Após a primeira camada produzida, a peça apresenta-se com boas características estéticas e livre de defeitos, no entanto, após dois ciclos de processamento, ou seja, quando se produz a segunda camada, os defeitos nos cantos passam a ser visíveis.

O calor proveniente das resistências do forno aquece o molde e por consequência aquecem o material em contacto com este. Desta forma, aquando da produção da segunda camada, o material em contacto com molde e que forma a camada exterior da peça já se apresenta consolidado e, portanto, o calor terá de passar por esta camada para solidificar o material da camada interna. Dado que a transferência de calor não é tão eficaz, foi necessário delinear uma estratégia para corrigir os defeitos presentes nas peças produzidas. Para isto, optou-se por aplicar pressão por ar comprimido apenas na fase de arrefecimento. Esta pressão, embora seja apenas de 1 bar, permite que a peça de bicamada produzida esteja completa após os dois ciclos de processamento, uma vez que a pressão empurra o material contra as paredes do molde, compactando-o.

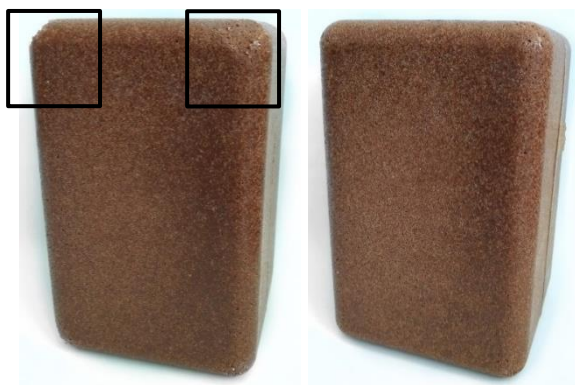


Figura 35. Comparação de peças sem a aplicação de pressurização e com 1 bar de pressão na fase de arrefecimento, respetivamente

3.4. Técnicas de caracterização

As peças após terem sido produzidas por moldação rotacional foram caracterizadas quanto às suas propriedades estéticas, químicas, térmicas, físicas, dimensionais, morfológicas e mecânicas.

3.4.1. Avaliação da cor

Todas as peças em PE/cortiça foram avaliadas quanto às suas características estéticas de modo a identificar defeitos e a perceber se as peças apresentam cor e toque semelhantes à da cortiça.

Para avaliar a cor e a sua variação com as condições de processo, utilizou-se um colorímetro portátil *Spectro-guide BYK* com um *software* de análise de cor que inclui um sistema *CIELab* presentes no Pólo de Investigação de Engenharia de Polímeros (PIEP).

Na realização do ensaio de avaliação de cor, inicialmente foram determinadas as coordenadas *CIELab*: luminosidade L^* entre 0 (preto) e 100 (branco); a^* que representa os níveis de vermelho-verde (+60 vermelho, -60 verde) e b^* que representa os níveis de amarelo-azul (+60 amarelo, -60 azul) e que juntas permitem obter a cor da amostra (Figura 36). Neste ensaio foi utilizado o iluminante D65, que representa a média da luz do dia e um observador padrão 10° que considera que a percepção da cor resulta da luz que chega a toda a retina. [54]

A variação de cor é calculada segundo a Equação 1, onde ΔL , Δa e Δb correspondem, respetivamente, à variação das coordenadas L^* , a^* e b^* relativamente à amostra de referência, que foi considerada o pó de cortiça virgem [55][56]:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$$

Equação 1

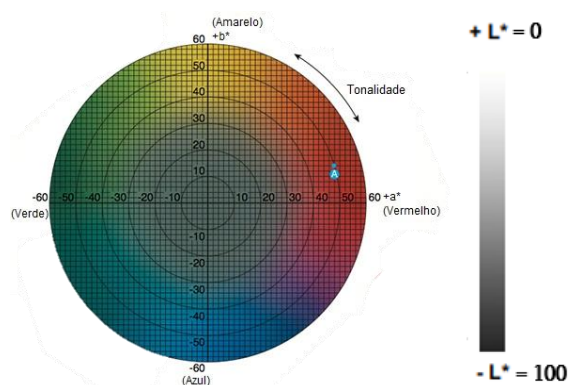


Figura 36. Coordenadas do sistema CIELab [7][8]

As curvas de refletância foram obtidas com o recurso a um espectrofotômetro *Shimadzu UV-2401PC*. Para cada condição foram realizadas 3 medições. Numa segunda fase foram obtidas as curvas de refletância das amostras na gama do visível, entre 320 e 780 nm e foi utilizado um feixe de luz de 2 nm de largura e uma linha de base de sulfato de bário.

3.4.2. Caracterização química

3.4.2.1. Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de *Fourier* (FTIR)

A Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de *Fourier* (FTIR) permite avaliar a composição química, monitorizar as transformações químicas após tratamentos de calor e verificar a pureza dos componentes isolados, sendo, por isso, muito utilizada para identificar materiais poliméricos. Esta técnica informa quais são os diferentes grupos funcionais e ligações químicas que estão presentes no material com base nas suas frequências de vibração específicas, que por sua vez estão relacionadas com os níveis de energia dos materiais.[52] Neste estudo, esta técnica foi utilizada de modo a avaliar se a temperatura a que os compósitos de PE/cortiça estão sujeitos durante o processamento tem influência nas propriedades químicas da peça.

O equipamento utilizado foi o *MKII Golden Gate Single Reflection ATR System* com um acessório de *ATR Specman Golden Gate*. Cada espectro tem 64 *scans* com uma resolução de 8 cm^{-1} , numa gama de 600-4000 cm^{-1} .

As amostras para análise correspondem aos cantos das peças de PEMD/cortiça e foram avaliadas as faces internas e externas das mesmas, tendo sido feitas 3 medições de cada lado.

Para além das peças, também foram realizados ensaios nos pós de cortiça e no PEMD, isoladamente.

3.4.3. Caraterização térmica

3.4.3.1. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica permite relacionar as variações de massa com a temperatura ou com o tempo, à medida que a amostra a analisar é submetida a um programa de temperatura e atmosfera controlados. Estas variações são consequência das modificações químicas e estruturais dos materiais, que resultam numa curva que fornece informação para a identificação de fases ou para o estudo de processos de reação como oxidação, redução, decomposição, volatilização, sublimação e outras reações com o meio envolvente. No presente estudo a técnica é utilizada para obter informação da termodegradação das paredes das células da cortiça e identificação das temperaturas a que ocorrem os processos químicos mais relevantes nas peças onde a cortiça foi incorporada, como demonstrado na Figura 37. [57][58]

Os ensaios foram realizados a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para uma gama de temperaturas entre 40 e 800°C , em atmosferas inerte e oxidativa utilizando a balança termogravimétrica *TA Q500*. Estes ensaios permitiram determinar a temperatura de degradação da cortiça e dos compósitos produzidos e massa residual a alta temperatura.

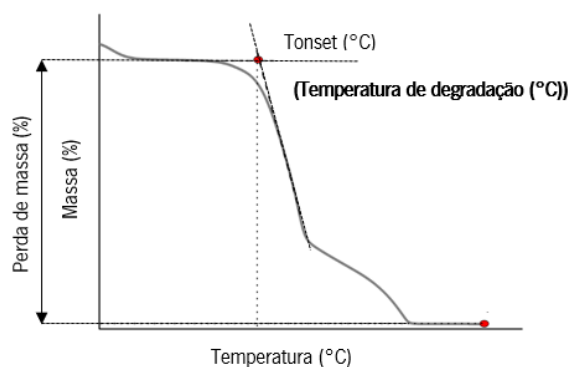


Figura 37. Curva típica de decomposição térmica de um material, adaptado de [11]

3.4.4. Caraterização física

3.4.4.1. Massa volúmica

Com o objetivo de determinar a massa volúmica utilizou-se uma balança analítica *OHAUS Pioneer TM*, presente no Pólo de Investigação de Engenharia de Polímeros (PIEP). Para este ensaio foram cortadas pequenas amostras de secção retangular 10 x 20 mm e, posteriormente, foram pesadas a seco e em propanol segundo a norma ISO 1183-1 pelo método A. Adicionalmente, segundo o método do picnómetro, mediu-se a massa do propanol m [g], através de uma balança analítica *OHAUS Pioneer*, modelo PA214 e também o volume V [cm³]. A massa volúmica do propanol foi conhecida através da Equação 2.

$$\rho[\text{g}/\text{cm}^3] = \frac{m}{V} \quad \text{Equação 2}$$

Com os valores obtidos anteriormente e segundo a Equação 3, determinou-se a massa volúmica de cada amostra. Para a determinação da massa volúmica média foram realizadas 5 medições para cada uma das condições produzidas.

$$\rho[\text{g}/\text{cm}^3] = W(a) \cdot \left[\frac{\rho_P - 0,0012}{0,99983G} \right] + 0,0012 \quad \text{Equação 3}$$

Onde,

$W(a)$ [g] – peso da amostra a seco

G [g] – peso da amostra em propanol

ρ_P [g/cm³] – massa volúmica do propanol

3.4.4.2. Ângulos de contacto

Para a medição dos ângulos de contacto das peças produzidas de PEMD virgem e PEMD/cortiça utilizou-se o equipamento *Contact Angle System* da *Dataphysics*, modelo *OCA 20*, equipado com um sistema de vídeo e um *software* para análise de imagem. As amostras foram acondicionadas em ambiente controlado (Temperatura=23°C e humidade=50%) durante 24 horas.

Os ângulos de contacto foram medidos segundo a norma D7334 – 08 em modo estático, isto é, a gota do líquido é depositada sobre a superfície sólida e a medição é feita imediatamente após a deposição da gota sobre as respetivas amostras.

Para este ensaio, inicialmente, é colocada água destilada na seringa que irá depositar uma gota sobre a amostra a testar. A partir do perfil da gota o *software* desenha de seguida uma tangente ao perfil da gota de água que irá determinar o ângulo de contacto entre o líquido e o substrato, segundo a Figura 38. [59] Para cada amostra foram realizados 15 ensaios de medição dos ângulos de contacto, de modo a obter um resultado médio de todos os ensaios mais preciso.

Neste estudo, não foi possível medir a tensão superficial das peças uma vez que as suas superfícies absorvem completamente os líquidos diiodometano e etilenoglicol.

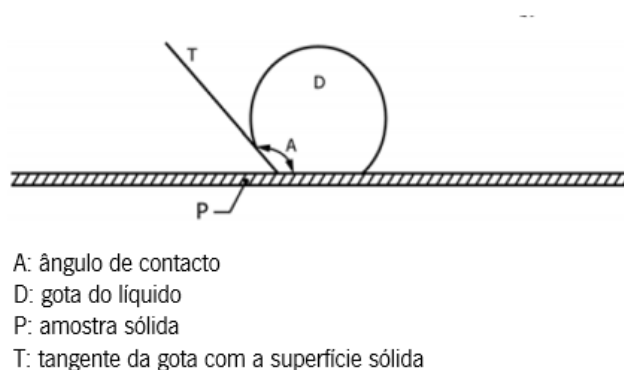


Figura 38. Medição de ângulos de contacto, adaptado de [12]

3.4.5. Caraterização dimensional

Nesta caraterização foi avaliada a variação de espessura das paredes das peças de PEMD/cortiça e de que forma esta é influenciada com a temperatura do ar no interior do molde (PIAT). Desta forma, com recurso a um paquímetro digital *Horex* 150 mm, com uma resolução de 0,01 mm, mediu-se a espessura das paredes de todas as peças. Foram realizadas 3 medições nos cantos e nos pontos intermédios entre eles, tendo sido calculada a média e o desvio-padrão dos valores obtidos dos cantos e das laterais. Na Figura 39 encontra-se a localização onde foram efetuadas as medições.

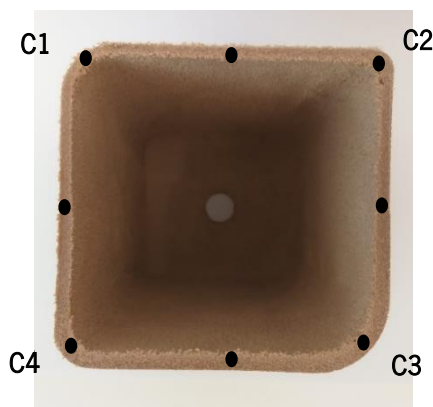


Figura 39. Localização dos pontos de medição da espessura das peças

3.4.6. Caraterização morfológica

3.4.6.1. Macroscopia digital

A macroscopia digital foi utilizada para caraterizar a estrutura das peças bicamada ao longo da sua espessura. Para tal, usou-se uma lupa estereoscópica *OLYMPUS SZ-PT*, com ampliação de 1,67x2, e uma câmara *LEICA* para captação das imagens, que foram analisadas com o auxílio do *software Leica Application Suite*. A escala é apresentada nas imagens correspondentes.

Para estes ensaios, foram cortadas amostras da parede lateral das peças com auxílio de uma serra de fita *DeWalt*, para possibilitar uma análise da região que revela a espessura de ambas as camadas, bem como da peça completa.

3.4.6.2. Microscopia eletrónica de varrimento

Com o objetivo de analisar a morfologia e estudar a dispersão das partículas de cortiça e a sua incorporação na matriz polimérica em peças monocamada e estudar a adesão interfacial entre camadas em peças bicamada, recorreu-se ao ensaio de microscopia eletrónica de varrimento – SEM. O equipamento utilizado para a realização deste ensaio foi um microscópio de alta resolução *NanoSEM- FEI Nova 200*, no laboratório de serviços de caraterização de materiais (SEMAT).

Antes de se proceder à observação microscópica das amostras, estas foram preparadas previamente. Numa primeira fase as amostras foram fixadas num suporte de alumínio com o auxílio de uma fita-cola de carbono de dupla face. De seguida, foram revestidas com Au-Pd (ouro-paládio) com cerca de 20 nm de espessura, de modo a tornar cada amostra eletricamente

condutora para a observação do SEM. As imagens foram obtidas recorrendo a uma voltagem de 10 kV.

3.4.7. Caraterização mecânica

Para a caraterização das propriedades mecânicas das peças foram realizados dois testes ao impacto distintos, nomeadamente, teste ao impacto *Izod* e teste ao impacto por queda de dardo. Ambos os ensaios permitem obter conhecimento da resistência ao impacto das peças, bem como a quantidade de energia que absorvem antes de fraturarem com o impacto do pêndulo e do dardo, respetivamente.

3.4.7.1. Teste ao impacto *Izod*

O teste ao impacto *Izod*, um dos testes mais utilizados na caraterização mecânica de materiais, permite medir a força ao impacto em função do tempo e a energia absorvida pelo material durante o impacto provocado pela queda de um pêndulo de energia conhecida segundo a norma ISO 180. Durante o ensaio, apenas são registados os valores da energia absorvida pelo corpo de prova e a sua resistência ao impacto é obtida através das Equações 4 e 5.

$$\alpha = \frac{E}{A} \times 10^3 \quad \text{Equação 4}$$

$$A = h \times b \quad \text{Equação 5}$$

Onde,

α [kJ/m²] – Resistência ao impacto

E [J] – Energia de impacto absorvida pelo corpo de prova

A [mm²] – Área da secção transversal do corpo de prova

h [mm] – Espessura do corpo de prova

b [mm] – Largura do corpo de prova com entalhe

Para este teste foram maquinados 10 corpos de prova, de uma parede lateral das peças, para cada condição produzida, numa serra de fita *DeWalt* e acondicionados em ambiente controlado (Temperatura=23 °C e humidade=50%) durante 24 horas, de acordo com a norma ISO 180. A Figura 40 mostra a dimensão e geometria dos corpos de prova.

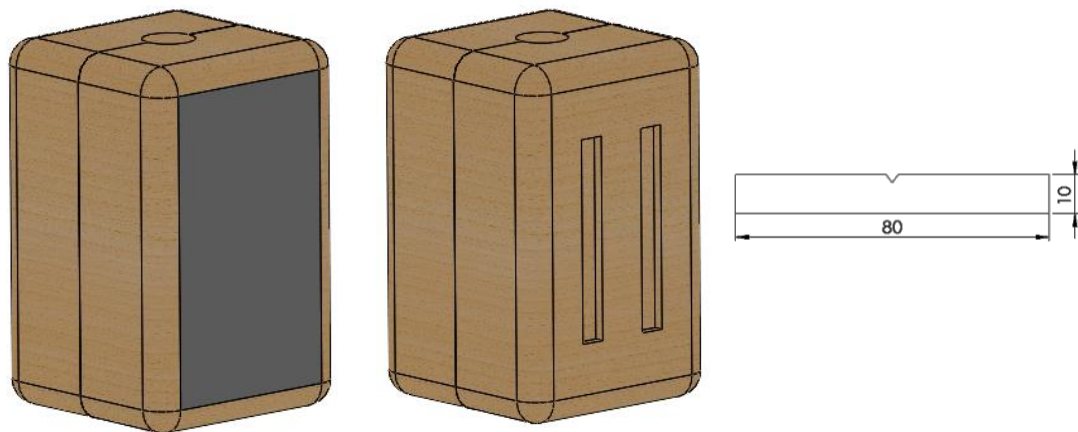


Figura 40. Representação das dimensões dos corpos de prova para o teste ao impacto Izod

O equipamento utilizado para a realização do ensaio foi o *Ceast*, modelo *Resil Impactor* e foi criado um entalhe de 2 mm no corpo de prova, à temperatura ambiente, de modo a concentrar o impacto e direcionar a fratura, com o auxílio de um micrótomo *Ceast SPA Toiro*. Todos os equipamentos utilizados para estes ensaios encontram-se no Pólo de Investigação de Engenharia de Polímeros (PIEP). As condições deste ensaio encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7. Condições de ensaio ao impacto Izod

Número de corpos de prova testados para cada condição	10
Comprimento dos corpos de prova [mm]	80
Largura dos corpos de prova [mm]	10
Tamanho do entalhe [mm]	2
Capacidade do pêndulo [J]	7,5

3.4.7.2. Teste ao impacto por queda dardo

O teste ao impacto por queda de dardo permite medir a força de impacto em função do tempo/deflexão e a energia absorvida pelo material, durante o impacto provocado pela queda livre de uma massa a uma determinada velocidade/altura.

Para este teste ao impacto foram maquinados 10 corpos de prova com formato quadrado, para cada condição produzida, numa serra de fita *DeWalt* e acondicionados em ambiente controlado (Temperatura=23 °C e humidade=50%) durante 24 horas, de acordo com a norma ISO 6603-1:2000 e ISO 6603-2:2000. A Figura 41 mostra a dimensão e geometria dos corpos de prova.

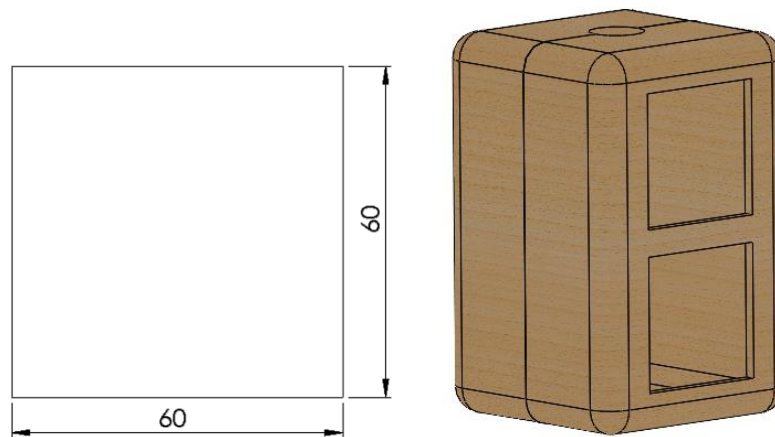


Figura 41. Representação das dimensões dos corpos de prova para o teste ao impacto por queda de dardo

O equipamento utilizado para a realização do ensaio foi o *Ceast*, modelo *Fractovis Plus*, com *software CeastView* 5.88 06, presente no Pólo de Investigação de Engenharia de Polímeros. As condições deste ensaio encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8. Condições de ensaio ao impacto por queda de dardo

Número de corpos de prova testados para cada condição	10
Velocidade do dardo [m/s]	4,429
Altura do dardo [m]	1
Energia aplicada [J]	147,557
Peso [kg]	15
Força de aperto [N]	2

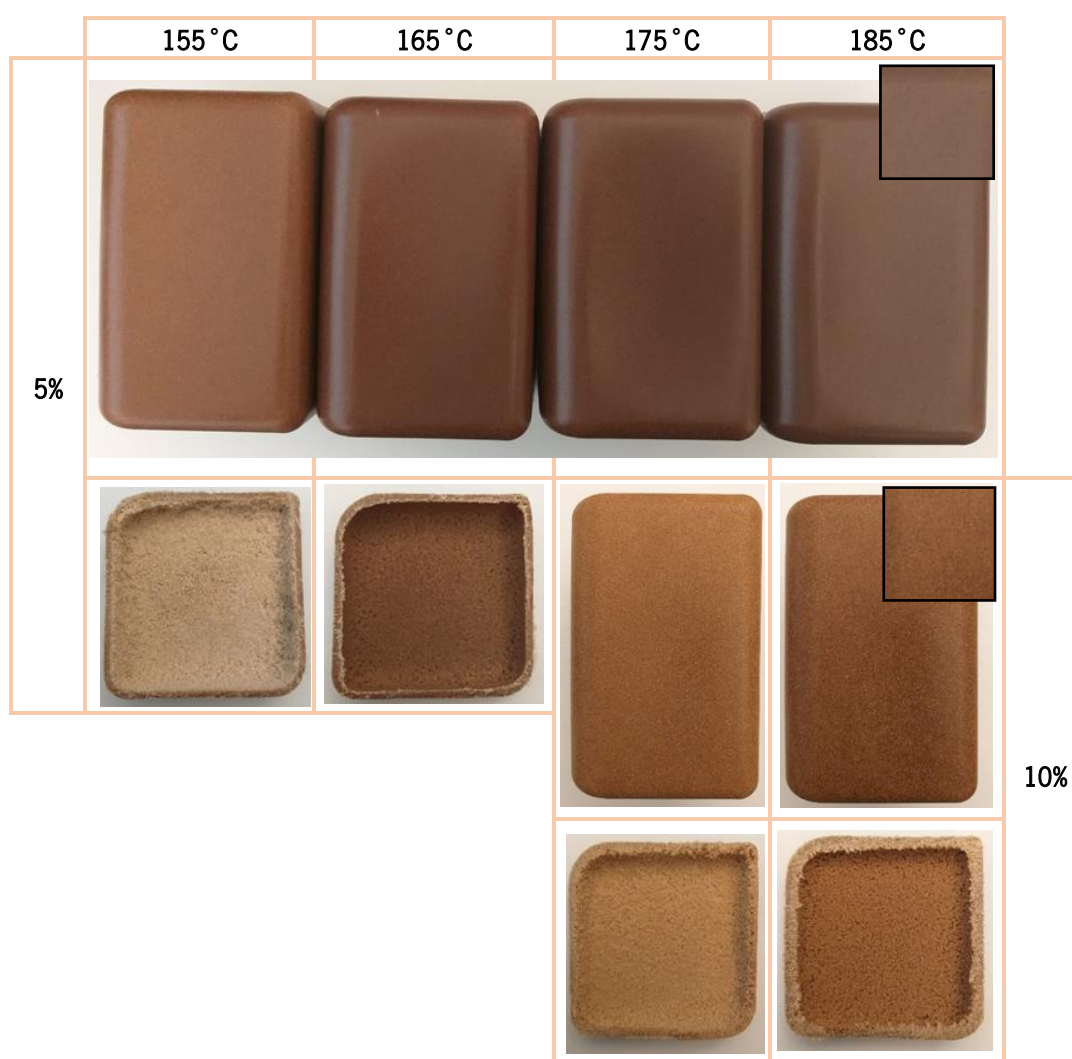
Durante o ensaio, são registados pelo *software CwMain* os valores da energia, força, deslocamento e velocidade do dardo para cada instante de tempo, sendo portanto possível a construção de gráficos Força-tempo, Energia-tempo e Força-deslocamento. Após os ensaios, foram avaliadas visualmente as fraturas obtidas.

Capítulo IV – Apresentação e discussão de resultados

4.1. Análise da processabilidade de peças em PEMD/cortiça

Na Tabela 9 estão apresentadas as peças produzidas em PEMD/cortiça produzidas por moldação rotacional a diferentes temperaturas do ar no interior do molde (PIAT).

Tabela 9. Peças de PEMD/5% cortiça e de PEMD/10% cortiça obtidas por moldação rotacional

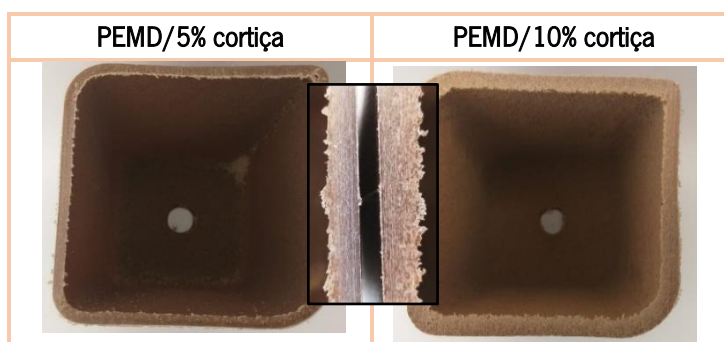


Analisando a Tabela 9 é possível observar que todas as peças produzidas com apenas 5% de cortiça apresentam uma aparência e toque plástico, independentemente da temperatura do ar no interior do molde (PIAT) utilizada comparativamente às peças com 10% de cortiça.

À temperatura mais baixa de 155 °C o material não foi completamente fundido, obtendo-se uma peça incompleta com pó no seu interior. Isto revela que o ciclo de processamento não foi

suficiente para sinterizar completamente o material e apenas a partir de 165 °C há uma boa coesão entre a matriz polimérica e a cortiça e se obtêm peças completas. Nas peças de PEMD/10% cortiça é necessário o aumento da temperatura de processamento para o material ser totalmente sinterizado, já que à temperatura de 175 °C o material não é completamente fundido. Com o aumento da temperatura de processamento há um ligeiro escurecimento das peças de PEMD/5% cortiça, efeito que também se verificou nas peças com 10% de cortiça incorporada.

Tabela 10. Peças de PEMD/5% cortiça e de PEMD/10% cortiça produzidas com um PIAT=185°C

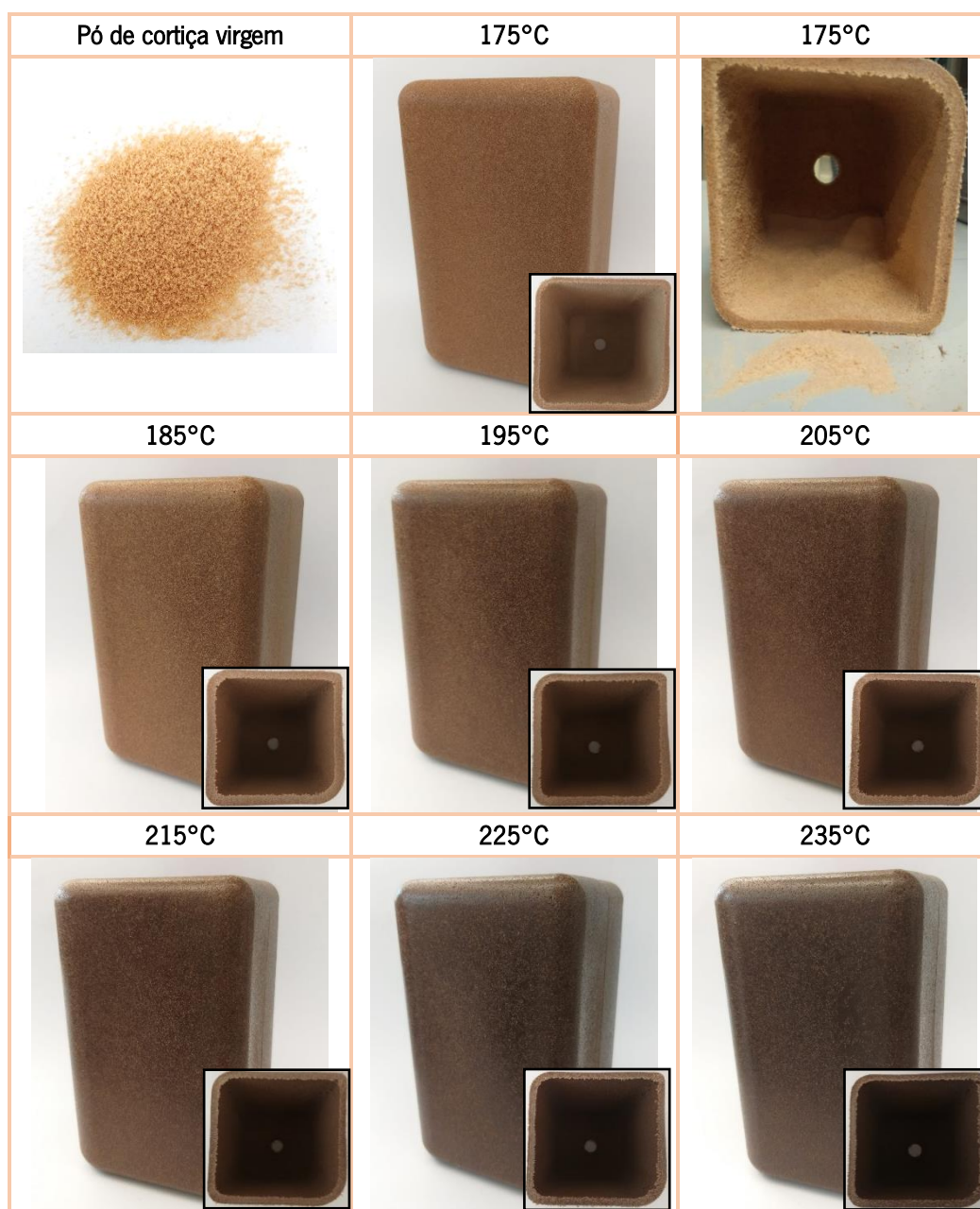


Na moldação rotacional as taxas de corte são baixas o que implica que a compactação dos materiais não seja eficaz e resulte numa elevada porosidade dos mesmos.[15] Este comportamento é ainda mais evidente com o aumento da percentagem de cortiça, obtendo-se peças com maior espessura.

Portanto, a incorporação de 10% de cortiça é a melhor opção para se obterem peças com toque e aspeto da cortiça. Na Tabela 11 estão apresentadas todas as peças produzidas em PEMD/10% cortiça produzidas por moldação rotacional a diferentes temperaturas do ar no interior do molde (PIAT).

Todas as peças têm uma cor acastanhada típica da cortiça, mas mais escura com o aumento do PIAT. Segundo a literatura, este efeito é expectável, uma vez que a temperatura tem a capacidade de escurecer a cortiça mesmo a baixas temperaturas (150 °C). A esta temperatura já se visualiza o escurecimento da cortiça devido às reações dos extrativos com os componentes da parede celular, embora não se verifique uma decomposição química evidente. [52]

Tabela 11. Peças de PEMD/10% cortiça obtidas por moldação rotacional



A superfície das peças não é totalmente lisa principalmente à temperatura mais baixa de 175 °C, uma vez que o material não foi completamente fundido, obtendo-se uma peça incompleta e com pó à superfície e no interior do molde. Isto revela que a esta temperatura não há uma sinterização completa do material, pois a coesão entre a matriz polimérica e a cortiça não é muito boa. Apesar disso, foi conseguido o aspeto mais semelhante à cortiça, nomeadamente à cor da cortiça virgem, comparativamente com todas as condições produzidas.

À temperatura do ar no interior do molde de 235 °C a cor da peça é muito escura quando comparada com a da cortiça virgem, embora seja a peça produzida com maior compactação entre a matriz polimérica e a cortiça, como se pode verificar pela análise da espessura da peça apresentada na Figura 42. Deste modo, para temperaturas mais elevadas as peças adquirem um toque mais plástico e menos típico da cortiça, comparativamente com as peças produzidas às temperaturas mais baixas, o que revela uma melhor sinterização e compactação entre os materiais com o aumento da temperatura. No Anexo V encontra-se uma imagem da produção de peças de PEMD/10% cortiça repetida cinco vezes e que demonstra a repetibilidade da mudança de cor.

Também se verificou um ligeiro empeno côncavo na parte lateral de todas as peças produzidas. Este efeito é mais evidenciado com o aumento do PIAT e deve-se ao facto de o arrefecimento ser assimétrico (entre o exterior e o interior da peça) e, por isso, é produzido um gradiente térmico através da espessura das peças que induz tensões residuais e que provoca uma distorção da geometria, levando ao empenamento. [62]

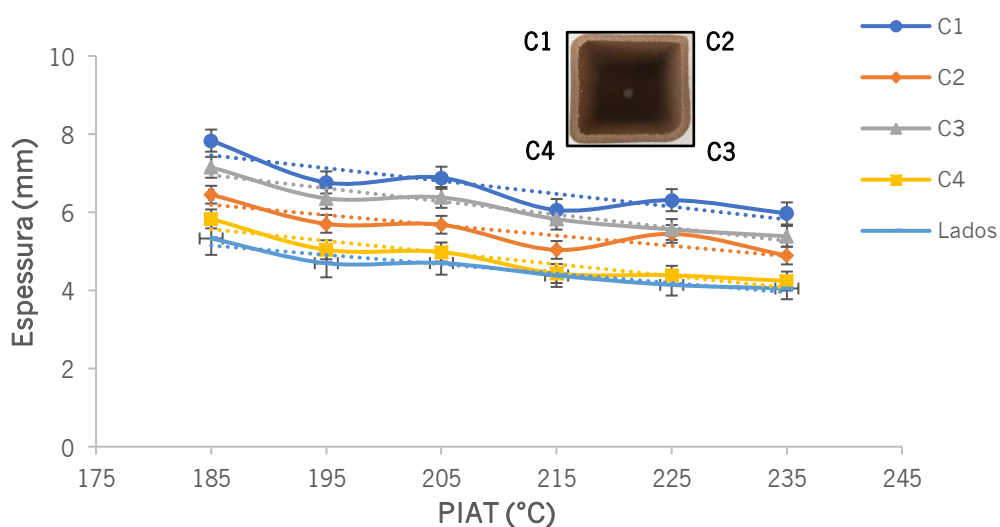


Figura 42. Espessuras das peças de PEMD/cortiça (Média dos valores registados nas amostras testadas de cada condição de processamento)

Os cantos das peças, representados por C1, C2, C3 e C4 apresentam valores superiores de espessura relativamente aos lados da peça. A geometria do molde contempla diferentes ângulos nos cantos, permitindo verificar que quanto mais aberto for, maior é a uniformidade de espessura em relação aos lados (Tabela 11). Na moldação rotacional não existe uma distribuição de espessuras uniforme ao longo das peças e, por isso, tendencialmente existe uma acumulação de material nos cantos. Assim, os cantos com menor ângulo (C1 e C3), são os que possuem uma

maior espessura comparativamente aos cantos C2 e C4 que possuem menor espessura devido ao ângulo destes ser maior.

Na Figura 43 estão representados os gráficos referentes à monitorização do processamento das peças de PEMD virgem à temperatura de 185 °C e de PEMD/10% cortiça às temperaturas de 185 até 235 °C por moldação rotacional.

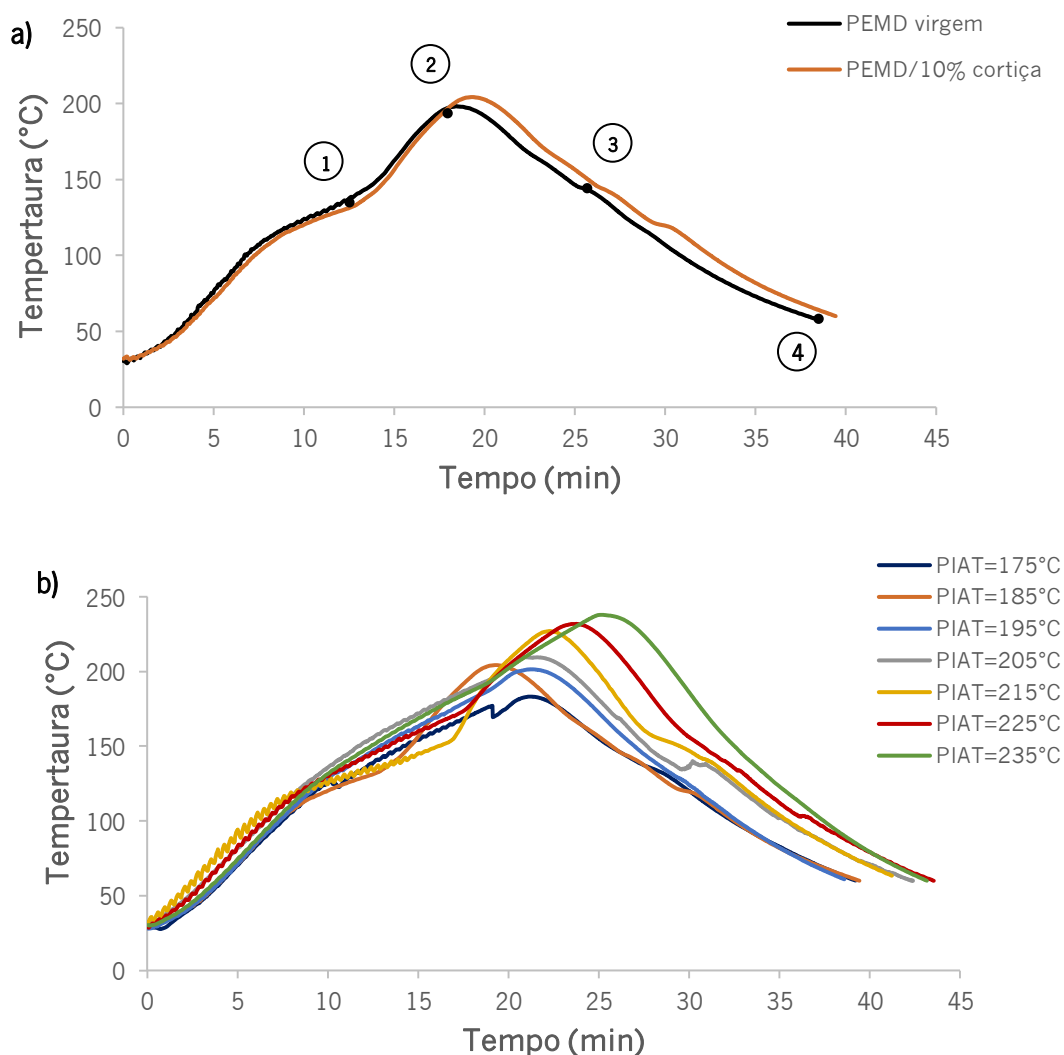


Figura 43. Monitorização do ciclo de processamento: a) peças de PEMD virgem e de PEMD/10% cortiça e b) peças de PEMD/10% cortiça

O ciclo de processamento é composto por várias fases que correspondem às múltiplas alterações que o material sofre dentro do molde ao longo do tempo. No início do ciclo, o calor das resistências do forno passa para o molde e a temperatura do ar no interior deste começa a aumentar constantemente. Nesta fase, o material que se encontra em pó, aquece até aproximadamente aos 10 minutos, as partículas aderem entre si e revestem o interior do molde.

De seguida, verifica-se um aumento lento da temperatura do ar no interior do molde que corresponde à fusão do material e as partículas ficam completamente unidas entre si, deixam de se mover e formam uma camada que adquire os contornos do molde. Quando o material funde completamente, o declive do gráfico é mais acentuado até se atingir o pico máximo da temperatura do ar no interior do molde (PIAT). Neste ponto, a taxa de aquecimento diminui e o material começa a solidificar uma vez que o molde abandona o forno e desloca-se para a câmara de arrefecimento. A partir do momento em que o gráfico apresenta um declive negativo acentuado está a decorrer a solidificação até ao término do ciclo, que ocorre quando a temperatura do ar no interior do molde é suficientemente baixa (60°C) para o utilizador retirar a peça do molde e poder manuseá-la.

Através da Figura 43 a), é possível observar que a incorporação de cortiça tem influência no ciclo de processamento quando se comparam as peças de PEMD virgem e de PEMD/10% cortiça processadas com o mesmo PIAT de 185°C . Embora a diferença seja de cerca de 2 minutos, esta ocorre devido à diferença de condutividade térmica da matriz polimérica (0,32 a $0,4\text{ W/mk}$) e da cortiça ($0,036$ a $0,038\text{ W/mk}$).[63] Ambos os materiais são maus condutores térmicos, no entanto, a cortiça possui uma condutividade térmica inferior à do PEMD, ou seja, o PE/cortiça apresenta uma menor capacidade de transferir calor tendo como consequência um aumento do tempo para o material atingir o PIAT. Também na fase de arrefecimento verifica-se uma dificuldade em transferir o calor aprisionado dentro do molde, conduzindo a um maior tempo de ciclo comparativamente com as peças de PEMD virgem.

Como já referido anteriormente, após o PIAT estabelecido ser atingido, isto é, momento em que há uma boa fusão do material sem ocorrer degradação térmica, o molde é movimentado do forno para a câmara de arrefecimento quando é atingido este pico de temperatura. No entanto, verifica-se que na realidade a temperatura excede este valor, devido à inércia do aquecimento e à dificuldade de libertação de calor no interior do molde.

Na Tabela 12 resumem-se os tempos em que acontecem as principais transformações do material dentro do molde, nomeadamente o fim da fusão (ponto 1), o PIAT (ponto 2), a solidificação do material (ponto 3) e a extração da peça (ponto 4). No Anexo VI encontram-se todos os gráficos obtidos nas condições produzidas, podendo-se aferir sobre a repetibilidade do processo. Nestes, é apresentado um desfasamento no início do ciclo que não deve ser considerado para a observação.

Tabela 12. Tempos de processamento das diferentes fases de transformação do material

Amostra	Condição		Fim da fusão do material [min]	PIAT real [min]	Solidificação do material [min]	Fim do ciclo [min]
	PIAT <i>setup</i> [°C]	PIAT real [°C]				
PEMD virgem	185	198	13±0,13	18±0,03	26±0,45	37±0,49
PEMD/cortiça	175	183	13±0,01	21±0,90	27±0,16	37±0,22
	185	204	13±0,26	21±0,35	28±0,23	38±0,18
	195	201	15±0,01	21±0,91	27±0,14	38±1,12
	205	210	19±0,48	21±0,66	32±0,75	42±1,99
	215	227	17±0,08	22±1,15	35±0,67	42±0,09
	225	232	18±0,40	23±1,97	35±0,66	43±1,02
	235	238	19±0,18	25±0,69	37±0,08	43±1,01

As peças de PE virgem são as que têm menor tempo de ciclo comparativamente com as peças em PEMD/10% cortiça e esta diferença é mais evidenciada com o aumento do temperatura de processamento (PIAT).

Nas peças de PEMD/cortiça quanto maior é o PIAT a que a peça foi processada maior é o tempo que demora atingir esta temperatura e mais longo é o tempo de ciclo, como era expectável. O menor tempo de ciclo registado para os compósitos de PE/cortiça é para o PIAT=175°C e é cerca de 37 minutos, no entanto, esta é uma temperatura de processamento demasiado baixa, uma vez que não houve fusão completa da peça (Tabela 11). Já o maior tempo de ciclo registado para as peças de PE/cortiça é para o PIAT=235°C e é cerca de 43 minutos.

De acordo com as condições operatórias utilizadas e PIAT atingido há uma alteração na cor das peças, como representado na Figura 44.

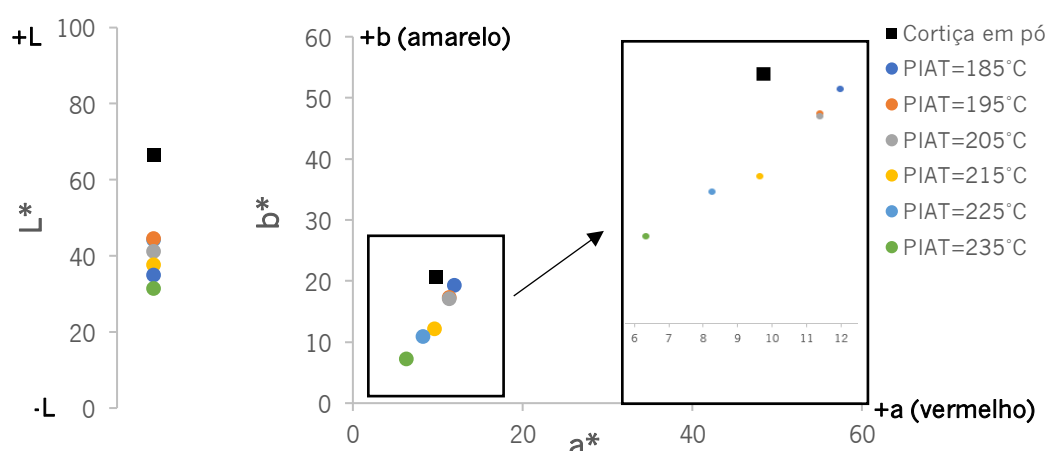


Figura 44. Efeito do PIAT nas coordenadas Lab das peças de PEMD/10% cortiça e do pó de cortiça virgem (Média dos valores registados nas amostras testadas de cada condição de processamento)

Quando se comparam os resultados das peças de polímero e cortiça processadas com um determinado PIAT com a amostra de referência de cortiça em pó sem tratamento térmico, percebe-se que foram induzidas alterações nas coordenadas Lab: luminosidade (L^*), a^* e b^* . Com o processamento há uma diminuição acentuada da luminosidade de 66,5 (amostra de referência) para valores inferiores a 45, o que indica um escurecimento da amostra, bem como uma pequena diminuição das coordenadas a^* e b^* . Para um PIAT mais baixo, as coordenadas a^* e b^* aproximam-se da amostra de referência, sendo que para um PIAT entre 185 e 205 °C os valores são bastante semelhantes entre si. Efetivamente, através da análise da Tabela 13, percebe-se que com o aumento do PIAT, maior é a variação dos parâmetros ΔL , Δa , Δb comparativamente com a cortiça em pó sem tratamento térmico e mais acentuada é a variação da cor dada por ΔE .

Este efeito também pode ser analisado através das curvas de refletância, na Figura 45. Com o aumento do PIAT há uma diminuição do declive das curvas de refletância, o que significa que as peças processadas com um PIAT mais elevado são mais escuras, como seria esperado. Estes resultados estão de acordo com Sen *et al.* [52].

Tabela 13. Variação das coordenadas Lab em relação ao pó de cortiça virgem

PIAT <i>setup</i> [°C]	PIAT real [°C]	ΔL	Δa	Δb	ΔE
Cortiça em pó	–	0	0	0	0
185	204	22,38	2,13	1,38	22,52
195	201	22,08	1,54	3,37	22,39
205	210	25,41	1,53	3,64	25,71
215	227	28,89	0,23	8,57	30,13
225	232	31,62	1,60	9,79	33,14
235	238	35,05	3,52	13,42	37,69

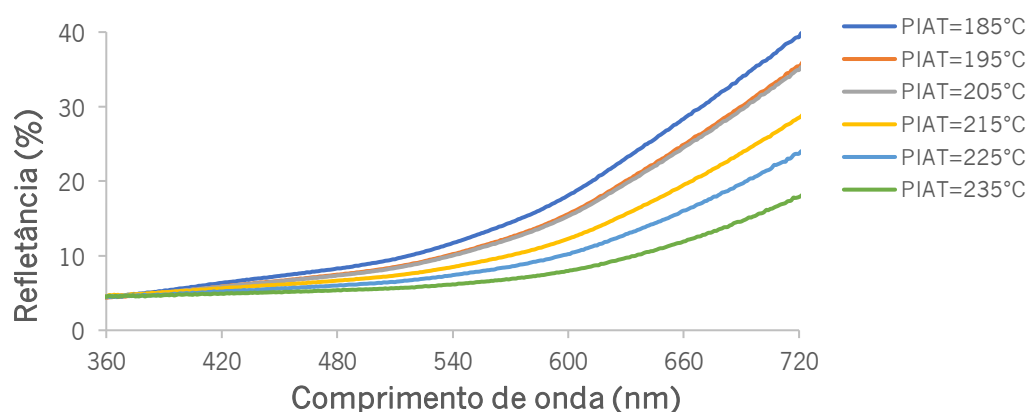


Figura 45. Curva de refletância das peças de PEMD/10% cortiça (Média dos valores registados nas amostras testadas de cada condição de processamento)

4.2. Estudo do efeito da temperatura e do tempo nas alterações da cor na cortiça

De modo a obter uma melhor compreensão do fenómeno da variação da cor da cortiça com a temperatura e o tempo de exposição à mesma realizou-se um estudo, onde se submeteu o pó de cortiça virgem a uma variação da temperatura de 185 até 255°C com 10°C entre si, numa estufa de convecção *Binder* durante 20, 30 e 40 minutos. Este ensaio também foi realizado numa amostra de pó da matriz de PEMD para avaliar se há variação de cor. Submeteu-se também uma amostra de pó de cortiça a uma temperatura de 255°C durante 48 horas na mesma estufa com objetivo de torná-la o mais castanha possível. Estas temperaturas correspondem às temperaturas típicas de processamento usadas anteriormente. Na Tabela 14 encontram-se as amostras de PEMD sujeitas às diferenças temperaturas e nas Tabelas 15 e 16 é possível observar a variação de cor da cortiça e avaliar a variação das coordenadas Lab. No Anexo VIII encontram-se os restantes gráficos de todas as amostras testadas.

Na Tabela 14 constata-se que o PEMD não sofre alterações de cor com a temperatura e o tempo de exposição à mesma, devido ao facto de este grau de matriz ser aditivado com antioxidantes, de modo a ser adequado para moldação rotacional. Já na Tabela 15 é possível observar o efeito visual da alteração da cor da cortiça com a temperatura e o tempo de permanência à mesma. Até à temperatura de 215°C a alteração da cor da cortiça não é expressiva para qualquer tempo dentro da estufa comparativamente com a cor do pó de cortiça virgem, embora se verifiquem algumas alterações nas coordenadas apresentadas na Tabela 15. Já a partir dos 225°C o escurecimento da cortiça é bastante evidente, mesmo para um tempo de permanência apenas de 20 minutos. Desta forma, percebe-se que com o aumento destas condições há uma alteração constante da cor da cortiça, ficando cada vez mais escura. Para além disso, a mudança de cor na peças de composto de PEMD/cortiça apenas se deve ao escurecimento da cortiça, já que o PEMD não sofre alterações de cor às mesmas condições.

Estes resultados são comprovados com a Tabela 16, onde todas as amostras que foram sujeitas a tratamentos de calor apresentam uma diminuição dos parâmetros de cor L^* e b^* , e o parâmetro a^* permanece similar comparativamente com a cortiça sem tratamento térmico. Para além disso, com o aumento do PIAT há uma diminuição de todos os parâmetros de cor, bem como com o aumento da permanência do tempo da cortiça dentro da estufa. Na Figura 46 é possível observar a variação da cor, ΔE , entre as amostras que foram sujeitas a tratamentos de calor e o

pó de cortiça virgem e verifica-se que há um aumento da variação de cor com a temperatura e o tempo de exposição à mesma.

Tabela 14. Amostras de PEMD virgem após 20, 30 e 40 minutos numa estufa a diferentes temperaturas




185°C	195°C	205°C	215°C	225°C	235°C	245°C	255°C
20 min							
							
30 min							
							
40 min							
							

Tabela 15. Amostras de cortiça após 20, 30 e 40 minutos numa estufa a diferentes temperaturas





Sem tratamento térmico	185°C	195°C	205°C	215°C	225°C	235°C	245°C	255°C
	20 min							
								
	30 min							
								
	40 min							
								

Tabela 16. Valores médios das coordenadas Lab de amostras de cortiça após 20, 30 e 40 minutos numa estufa a diferentes temperaturas

Temperatura da estufa [°C]	Tempo dentro da estufa (min)								
	20			30			40		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
185	64,50	10,12	20,39	63,53	10,35	19,59	63,43	10,25	19,67
195	64,35	9,97	19,14	63,42	10,16	19,15	62,43	10,26	18,87
205	61,86	10,34	19,02	61,99	10,12	18,42	60,40	10,29	18,11
215	60,84	10,30	18,46	60,08	10,25	17,41	58,88	9,57	16,71
225	59,34	10,15	17,44	58,03	10,16	16,76	55,56	9,53	15,14
235	56,89	8,98	15,35	55,52	9,63	15,01	53,63	9,38	13,88
245	54,32	9,42	14,34	52,74	8,81	12,78	51,14	8,44	12,15
255	51,57	8,56	12,29	50,27	8,03	11,23	49,01	7,66	10,42
Sem tratamento térmico	66,48	9,89	20,64						

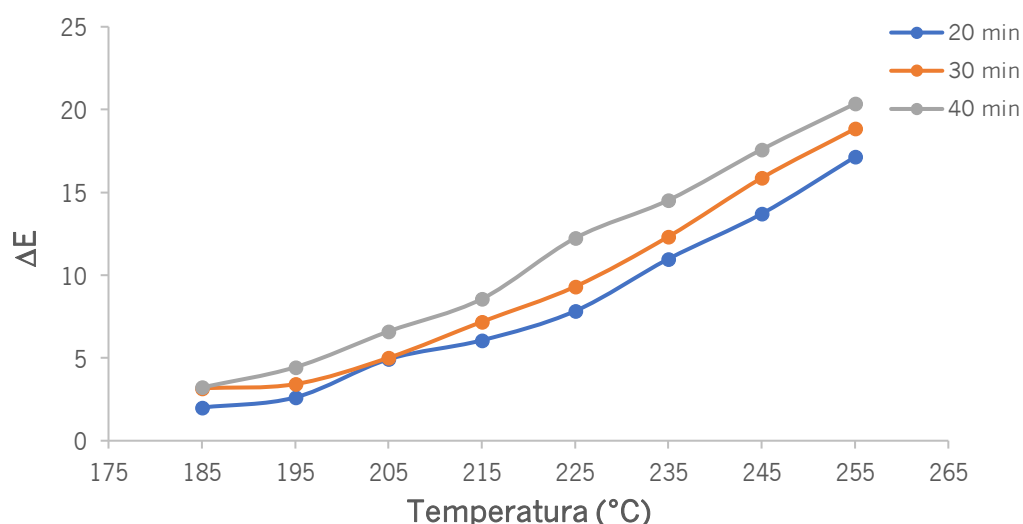


Figura 46. Variação de cor de amostras de cortiça após 20, 30 e 40 minutos numa estufa a diferentes temperaturas

De acordo com os estudos de Sen *et al.*^[52] à cortiça *Quercus cerris*, os parâmetros de cor diminuem até a cortiça estar sujeita a uma temperatura de 300°C durante 20 minutos e permanece constante acima desta temperatura e do tempo de exposição ao calor. Também foi provado que há mudança de cor mesmo para baixas temperaturas como 150°C, que é originada pelos extrativos (compostos orgânicos de baixa massa molecular, solúveis e que podem ser removidos das células sem causarem alterações significativas na sua estrutura, apenas por solventes adequados) e carboidratos hidrolisados e pelas reações com componentes da parede celular da cortiça, particularmente com a lenhina. Efetivamente acima dos 200°C há

decomposição das hemiceluloses e formação de produtos de oxidação que têm um forte contributo para a mudança de cor na cortiça. [52][44]

Na Figura 47 estão apresentados os resultados da perda de massa e respetiva derivada (DTG) do pó de cortiça em atmosfera oxidativa. Nesta estão expressas quatro regiões de perda de massa da amostra de cortiça. Aos 100 °C há uma ligeira perda de massa, resultante da eliminação da água presente na amostra, mas só aos 200 °C é que a humidade foi totalmente eliminada, correspondendo a 1% de massa perdida. Na segunda região, entre 200 e 350 °C, há uma perda de massa elevada, isto é, a taxa de degradação da amostra e subsequente perda de massa atingiram o pico de maior intensidade da curva da derivada da massa (DTG) aos 351,8 °C. Aos 455,5 °C há um segundo pico e a partir dos 500 °C a taxa de perda de massa é mais baixa até a amostra se tornar apenas cinzas, isto é, resíduo (3,79% em peso). Verifica-se também que aos 250 °C a perda de massa foi apenas de 6% e aos 300 °C foi inferior a 30%. Uma vez que a degradação térmica da cortiça, em ar, apenas começa aos 258,4 °C, indica que este material pode ser sujeito a temperaturas até 250 °C sem que sejam induzidas alterações irreversíveis na sua composição. Também é indicativo de que a cortiça pode ser processada com polímeros que têm uma temperatura de processamento inferior a este valor, como é o caso do polietileno.

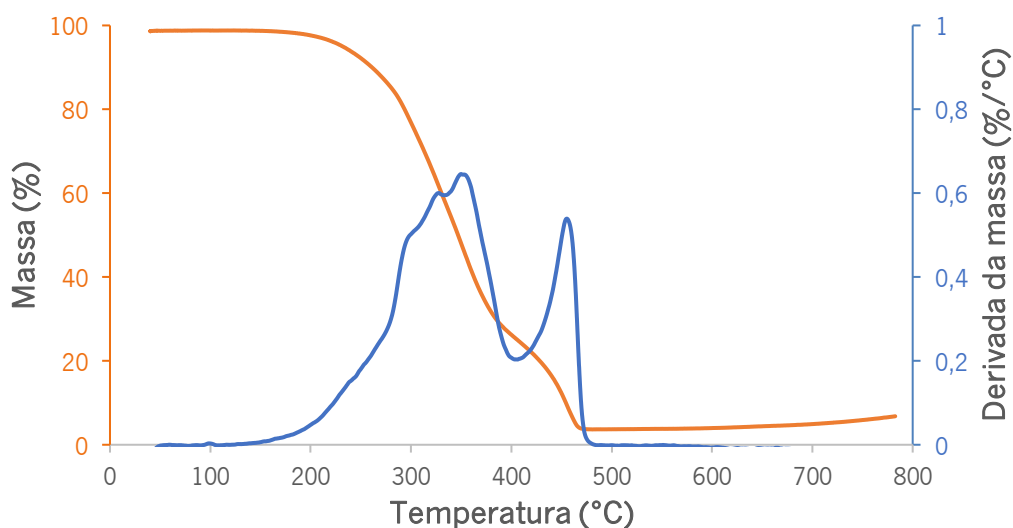


Figura 47. Curva de TGA e respetiva derivada do pó de cortiça

Os picos da curva DTG têm influência dos componentes moleculares que compõem a cortiça, nomeadamente, os polissacáridos, a suberina e a lenhina. Segundo a literatura, os extrativos são os primeiros a volatilizarem, os polissacáridos (maioritariamente hemicelulose e celulose) são os primeiros componentes estruturais a serem degradados e a lenhina e a suberina são os

componentes químicos mais estáveis. Portanto, os polissacáridos são os responsáveis pelo aparecimento do primeiro pico na degradação térmica da cortiça já que a sua degradação ocorre entre 300 e 400 °C. Efetivamente, é neste pico que se verificou a maior perda de massa, o que indica que as reações que contribuem para o aparecimento do primeiro pico são as mesmas responsáveis pelo escurecimento das amostras de cortiça e que não se verificam mais mudanças de cor nas reações subsequentes. A lenhina e a suberina, como são componentes termicamente mais estáveis do que os polissacáridos e os extrativos, têm pouca contribuição para o aparecimento do primeiro pico e possuem uma forte contribuição para o aparecimento do segundo pico de degradação térmica. [53] Desta forma, mais uma vez é comprovado que a mudança de cor na cortiça é o resultado da decomposição dos polissacáridos que se degradam em primeiro lugar. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Fernandes *et al.*^[10], Rosa e Fortes^[58] e Anene *et al.*^[64].

A composição química e a sua variação com os tratamentos de calor da amostra de pó de cortiça foi avaliada por FTIR e os resultados encontram-se nas Figuras 48. A Figura 49 mostra o espectro de cortiça que permaneceu numa estufa durante 48 horas à temperatura de 255°C. Os espectros para a cortiça que permaneceu 20, 30 e 40 minutos dentro da estufa às temperaturas de 185°C até 255°C encontram-se no Anexo X. [64]

No espectro da cortiça, representado na Figura 48, é possível visualizar uma banda entre os 3200 e 3600 cm⁻¹, que é atribuída à deformação axial do grupo funcional O-H, característica dos hidrocarbonetos e de ligações de lenhina. Os picos referentes a 2847 e 2920 cm⁻¹ correspondem, respetivamente, às vibrações assimétrica e simétrica da ligação C-H, nas cadeias olefinicas e estão relacionados com a suberina, a celulose, a hemicelulose, os compósitos de baixo peso molecular e os polissacáridos. Já o pico intenso a 1732 cm⁻¹ corresponde ao carbonilo C=O nos ácidos e ésteres alifáticos. A banda 1128 cm⁻¹ também pode ser atribuída à ligação C-O-C do grupo éster na suberina. Efetivamente, a intensidade destas bandas está relacionada com o teor de suberina e praticamente desaparecem em amostras de cortiça sem suberina. Esta também contribui para o pico a 1242 cm⁻¹ que corresponde ao estiramento de C-O através do grupo epóxido e em amostras de cortiça sem suberina este pico diminui significativamente. [52]

Também se verifica uma banda média aos 1466 cm⁻¹, característica das ligações químicas da lenhina. Os picos em 1035 e 1087 cm⁻¹ correspondem à ligação C-O e são característicos de polissacáridos, celulose e hemicelulose, mas são de menor intensidade. [44][52]

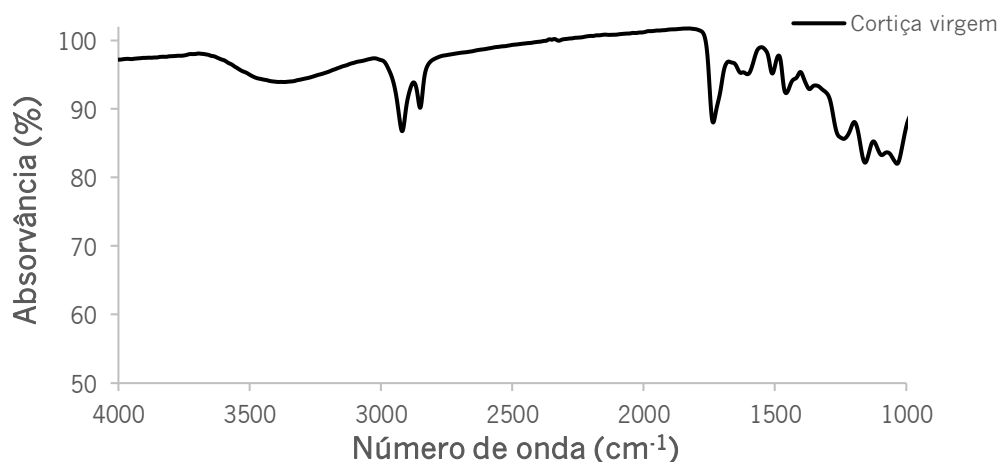


Figura 48. Espectro de FTIR da cortiça virgem

A Figura 49 mostra o espectro do pó de cortiça que permaneceu numa estufa durante 48 horas. Este teste foi realizado de modo a perceber se realmente há degradação química da cortiça com a temperatura e com a permanência à mesma.

A alteração mais significativa que se observa é a redução da banda de O-H ($3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$) da cortiça que permaneceu 48 horas dentro da estufa quando comparada com a cortiça sem qualquer tratamento térmico. Este comportamento indica mais uma vez a perda de carboidratos (polissacáridos) da cortiça e corrobora os resultados obtidos na Figura 48.

Desta forma, com a temperatura são induzidas algumas alterações químicas na composição dos componentes da cortiça, como a condensação dos carboidratos com a suberina a baixa temperatura e condensação dos restantes componentes a temperaturas mais altas. Estes espectros são similares aos obtidos por A. Sen *et al.* e H. Pereira. [52][65]



Figura 49. Curva de FTIR de pó de cortiça virgem que permaneceu numa estufa durante 48 horas à temperatura de 255°C

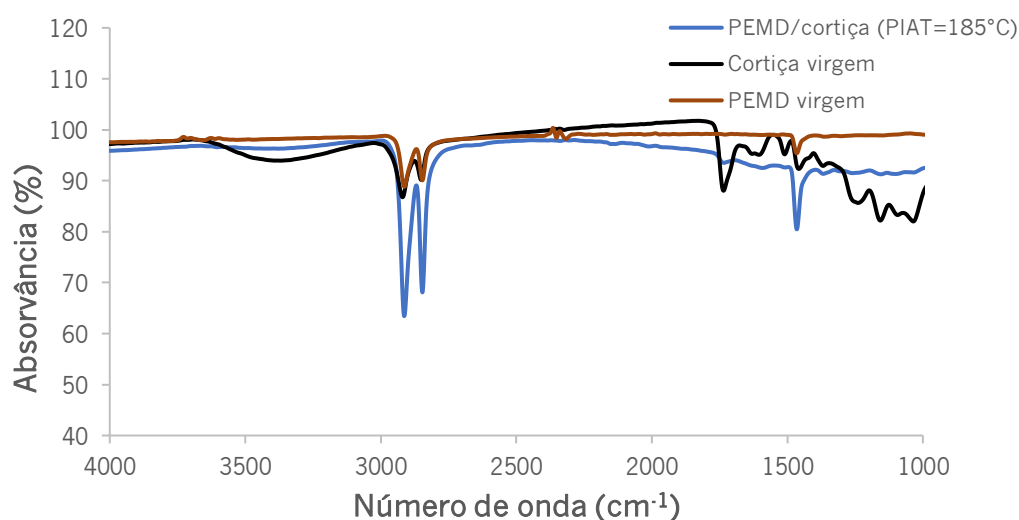


Figura 50. Curvas de FTIR da peça de PEMD/10% cortiça e em pó de cortiça virgem e de PEMD virgem, isoladamente

Relativamente à caracterização da composição química do compósito PE/cortiça e a sua comparação com os materiais virgens, apresentada na Figura 50, percebe-se que há a ocorrência de modificações químicas. A maior modificação que se verifica é a redução das bandas de O-H ($3200-3600\text{ cm}^{-1}$) e de C-O ($1000-1300\text{ cm}^{-1}$), que correspondem ao alongamento da ligação de O-H e que indica uma perda elevada de carboidratos (polissacáridos) e condensação das cadeias laterais de lenhina com os núcleos de fenilo.

As bandas entre 2800 e 3000 cm^{-1} não diminuem com a temperatura, o que comprova a resistência da suberina ao calor. Para além disso, essas bandas são mais acentuadas na amostra de PEMD/cortiça uma vez que o PEMD é composto por longas cadeias de C-H e pela presença de C-H na cortiça, provenientes da suberina. Já a banda de 1466 cm^{-1} sofreu um aumento de intensidade, que corresponde à vibração dos anéis aromáticos da lenhina e que indica a estabilidade da lenhina nestas condições.

4.3. Análise das propriedades de peças em PE/cortiça

4.3.1. Efeito da incorporação de cortiça na massa volúmica dos compósitos

A Figura 51 mostra os resultados da medição da massa volúmica das peças de PEMD/cortiça processadas com um PIAT de 185°C até 235°C , com 10°C entre si e de uma peça de referência de PEMD virgem processada com um PIAT de 185°C . Este estudo foi realizado para se determinar

qual a influência da incorporação de cortiça e do aumento da temperatura do ar no interior do molde (PIAT) em compósitos de polímero e cortiça.

No Anexo XI encontra-se uma tabela com todos os valores da massa volúmica medidos, respetivas médias e desvios-padrão.

Tendo em conta a Figura 51, as peças com incorporação de cortiça sugerem uma diminuição da massa volúmica relativamente à peça de referência em polímero virgem. Com a incorporação de cortiça reduziu-se a quantidade de polímero no compósito, diminuindo assim a sua massa volúmica. Pode-se comprovar esta afirmação se se comparar a massa volúmica do polímero virgem (PEMD) com a da cortiça. A cortiça ($0,75\text{--}0,95\text{ g/cm}^3$) tem uma massa volúmica específica bastante inferior ao PEMD ($0,934\text{ g/cm}^3$), o que significa que com a sua incorporação o compósito tende a ter uma massa volúmica inferior. Estes resultados estão de acordo com os estudos de J. Gul *et al.*^[66], que comprovaram que como a cortiça é composta por células fechadas com um gás semelhante ao ar no seu interior, promove uma descida da massa volúmica nas peças em que há incorporação de cortiça. Com o aumento da temperatura do ar no interior do molde (PIAT) há uma tendência para a massa volúmica diminuir, havendo um pico quando o PIAT é de 195°C .

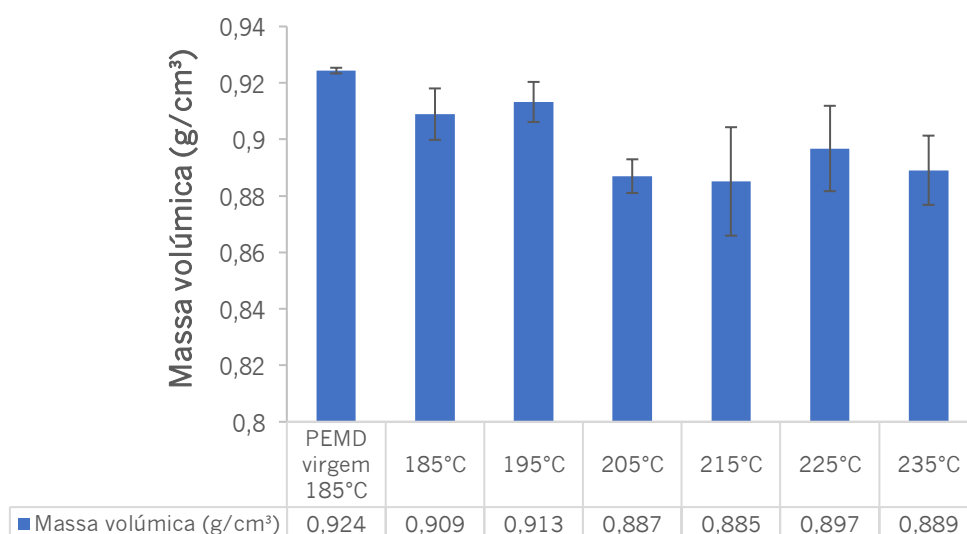


Figura 51. Massa volúmica das peças de PEMD e PEMD/10% cortiça (Média dos valores registados nas amostras testadas de cada condição de processamento)

4.3.2. Ângulos de contacto da superfície das peças

Para efeito de comparação das peças processadas com e sem a incorporação de cortiça realizaram-se medições do ângulo θ , entre a superfície sólida e a tangente à superfície da gota de

água, designado de ângulo de contacto. Para isso, testaram-se peças de referência de PEMD virgem processadas com um PIAT de 185 °C e peças de PEMD/cortiça processadas com um PIAT de 185 °C até 235 °C. Os resultados apresentados na Figura 52 correspondem à medição dos ângulos de contacto e as fotografias das gotas de água na superfície das peças imediatamente após a deposição da gota de água destilada sobre as respetivas amostras.

No Anexo XII encontra-se uma tabela com todos os ângulos de contacto medidos para cada condição e respetivas médias e desvios-padrão.

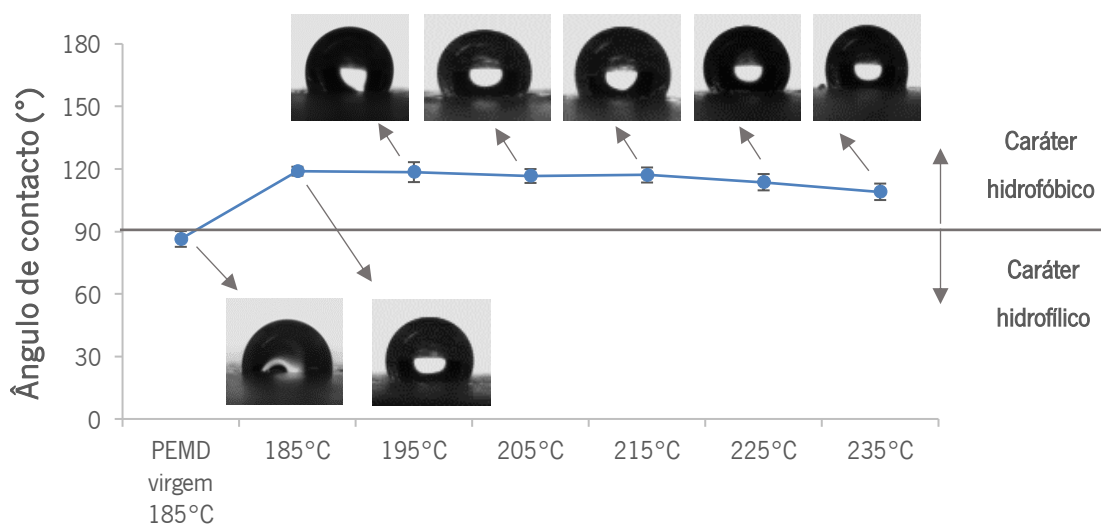


Figura 52. Ângulos de contacto entre uma gota de água e a superfície das peças de PEMD virgem e de PEMD/10% cortiça (Média dos valores registados nas amostras testadas de cada condição)

Efetuada uma comparação entre os resultados verifica-se que a peça de polímero virgem apresenta um ângulo de contacto inferior a 90°, o que significa que a superfície do material apresenta características hidrofílicas. Porém, o processo de incorporação de cortiça resulta num aumento do ângulo de contacto para valores superiores a 100°. Este facto comprova que o líquido não molha a superfície e, por isso, existe um comportamento hidrofóbico e impermeável das peças devido à incorporação da cortiça. De facto, a cortiça é um material impermeável a líquidos e gases, uma vez que as suas paredes celulares são fechadas e constituídas essencialmente por suberina, que é um componente hidrofóbico. [67]

Com o aumento da temperatura do ar no interior do molde (PIAT) há uma diminuição do ângulo de contacto entre a gota de água e a superfície das peças. A 185 °C observa-se um ângulo de contacto de 118,9° e à temperatura mais elevada de 235 °C é de 109°, ainda assim não há alteração do carácter hidrofóbico da cortiça. As gotas depositadas na superfície de todas as peças

possuem uma forma uniforme e são bastante similares entre si, não existindo praticamente variações dos ângulos à esquerda e à direita da gota.

O facto de haver uma melhor compactação com o aumento do PIAT, conduz ao decréscimo ligeiro do ângulo de contacto, podendo indicar uma melhor molhabilidade do pó de cortiça pelo polímero com o aumento da temperatura e uma transição de peças com toque de cortiça para toque mais plástico. Esta característica permite que o líquido tenha maior tendência para molhar a superfície e, consequentemente, haja uma diminuição do ângulo de contacto. Estes resultados estão em concordância com os encontrados em estudos realizados por A. Barbosa *et al.* [68]

4.3.3. Propriedades mecânicas ao impacto

A Figura 53 mostra a variação da resistência ao impacto das peças medida através do ensaio ao impacto *Izod*. As propriedades mecânicas finais de peças de compósitos de cortiça são dependentes de quatro parâmetros fundamentais, nomeadamente, tipo de matriz polimérica, compatibilidade entre a matriz polimérica e a cortiça, percentagem de cortiça incorporada e condições de processamento. [9][10]

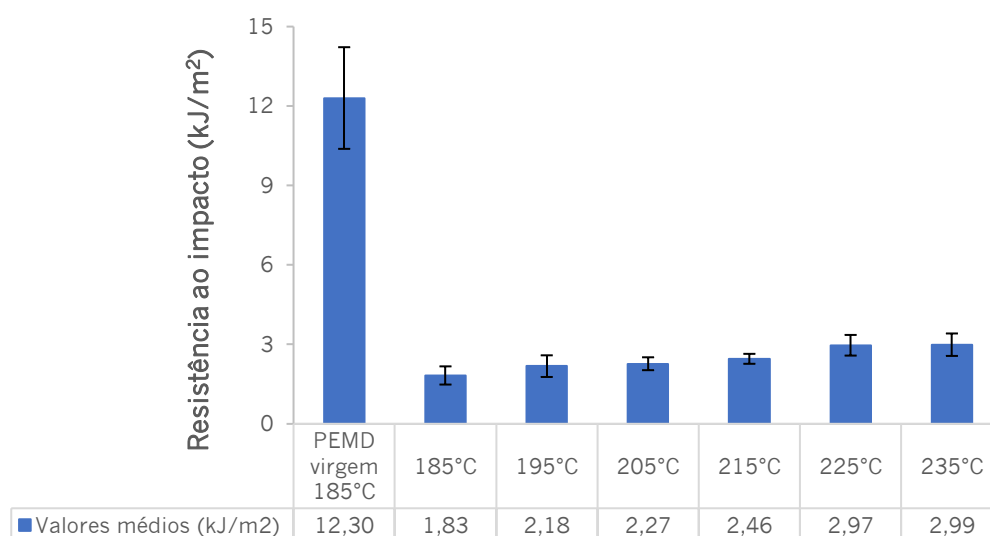


Figura 53. Resistência ao impacto da peça de PEAD virgem e das peças PEAD/10% cortiça (Média dos valores registados nas amostras testadas de cada condição de processamento)

As peças de PEAD/10% cortiça possuem propriedades mecânicas muito inferiores às peças de PEAD virgem devido possivelmente à presença de vazios e à falta de compactação entre a matriz polimérica e a cortiça, que contribuem para uma fraca capacidade de transferir energia entre a cortiça-matriz, tal como foi demonstrado por Vasco Araújo. [8] Outro fator que poderá ter

influência é a diferença de densidades entre a matriz polimérica e a carga. A percentagem utilizada de cortiça foi de 10% em peso e não em volume o que implica que, como a densidade aparente da cortiça é inferior à da matriz polimérica utilizada, o volume utilizado de cortiça seja elevado e, por isso, as propriedades mecânicas diminuam. Não obstante, a incorporação de cortiça em volume em matrizes poliméricas poderá ser um objeto de estudo no futuro.

Nas peças de PEMD/10% cortiça verifica-se um ligeiro aumento da resistência ao impacto com o PIAT. Estas peças quando são sujeitas a uma solicitação mecânica absorvem uma maior quantidade de energia antes de fraturarem quando o PIAT apresenta valores mais elevados e, por isso, são mais resistentes ao impacto. Isto deve-se à influência da espessura que os compósitos apresentam e que está relacionada com a temperatura de processamento. Para um PIAT mais elevado foi possível verificar uma menor espessura, devido a uma melhor compactação das peças, o que leva a que os compósitos consigam absorver mais energia e, portanto, as suas propriedades mecânicas sejam ligeiramente melhores.

A resistência ao impacto por queda de dardo também foi avaliada, estando apresentada na Tabela 17 a fratura obtida nas peças de PEMD virgem e de PEMD/10% cortiça processadas às temperaturas de 185 até 235 °C. As Figuras 54 e 55 mostram, respetivamente, a variação da força e a correspondente energia absorvida destas peças com a variação da temperatura do ar no interior do molde (PIAT).

Através da observação da superfície de fratura das peças testadas, na Tabela 17, percebe-se claramente que a peça de PEMD virgem e as peças de PEMD/10% cortiça sofreram fraturas distintas aquando da queda do dardo. A amostra de PEMD virgem sofreu uma fratura num só momento, o que indica um comportamento dúctil, enquanto que as peças de PEMD/10% cortiça após o dardo ter perfurado a amostra, a fratura criada cresce continuamente, revelando um comportamento frágil.

Desta forma, foi necessário avaliar a força que as peças conseguem suportar (Figura 54) e qual a energia que conseguem absorver à força máxima até ocorrer fratura (Figura 55) e, para isso, avaliaram-se gráficos força-tempo e energia-tempo, respetivamente.

Nos Anexos XIII encontram-se os gráficos obtidos nas condições produzidas.

Tabela 17. Fratura obtida por queda de dardo das amostras de peças de PEMD virgem e de PEMD/10% cortiça



Como é possível visualizar na Figura 54, em termos de forma, as curvas de força máxima apresentam algumas diferenças entre si. De facto, as peças produzidas até à temperatura de 215°C apresentam curvas de forma semelhante, no entanto, a partir desta temperatura os gráficos apresentam formas diferentes sendo que com o aumento da temperatura há uma tendência para a força máxima ser superior e a curva ser mais extensa ao longo do tempo. Estes dois pontos são relevantes pois uma curva mais extensa pode indicar que a absorção de energia é conseguida num maior período de tempo, o que pode prevenir o aparecimento de acelerações de fratura indesejáveis consequentes do impacto. Em termos energéticos (Figura 55), também se verifica que nas peças de PEMD/10% cortiça após se atingir a energia máxima absorvida, esta tende a apresentar um declive negativo acentuado.

Nas peças de PEMD/10% cortiça verifica-se uma tendência ligeira para o aumento tanto da força suportada pela peça antes da fratura como da energia absorvida à qual a força é máxima com o aumento do PIAT durante o processamento. Para um PIAT mais elevado, a espessura das peças é menor e as peças são mais resistentes, devido a uma melhor compactação das peças, o que leva a que os compósitos consigam suportar uma força maior e, consequentemente, absorver mais energia e, portanto, as suas propriedades mecânicas sejam melhoradas.

As peças de PEMD virgem apresentam valores de força máxima nove vezes superiores à força máxima suportada pelas peças em que foi incorporada cortiça, o que mais uma vez revela o decréscimo das propriedades mecânicas com a incorporação de cortiça.

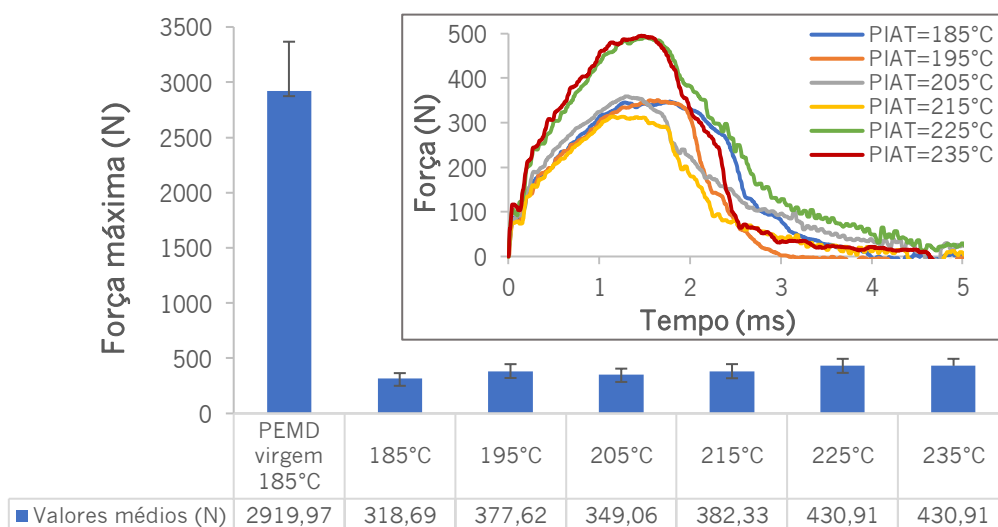


Figura 54. Força máxima suportada no teste ao impacto por queda de dardo pelas peças de PEMD virgem e de PEMD/10% cortiça e gráficos força/tempo (Média dos valores registados nas amostras testadas de cada condição de processamento)

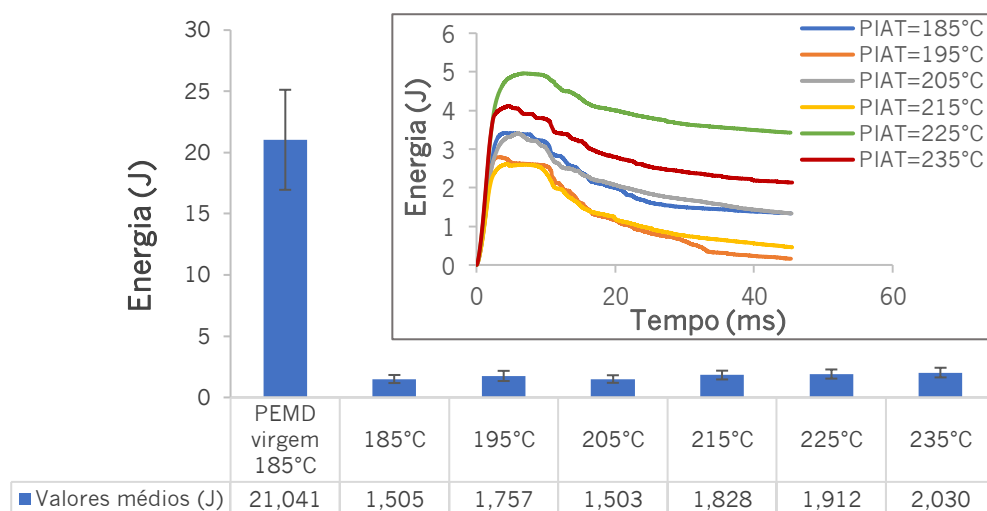
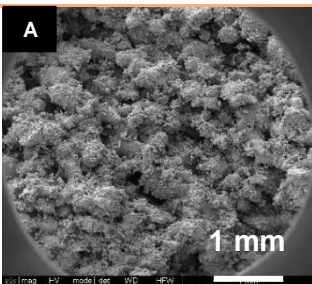
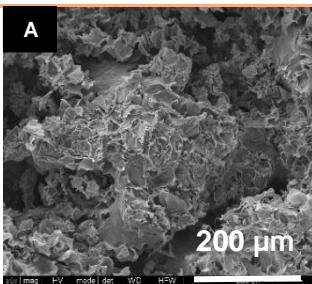
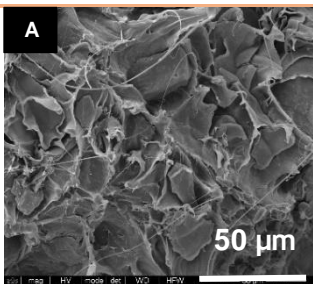
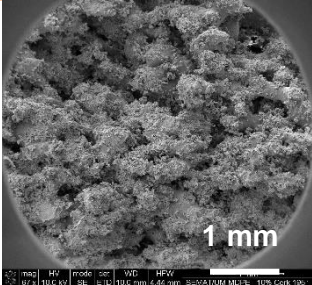
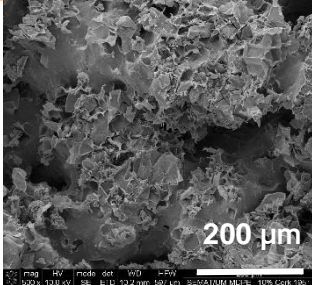
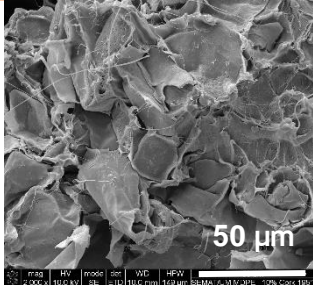
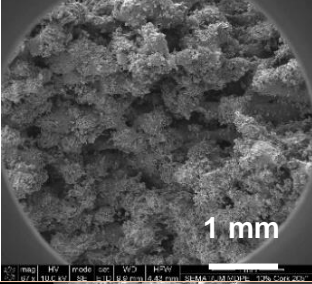
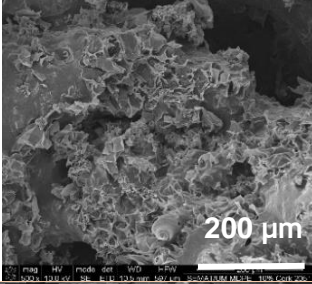
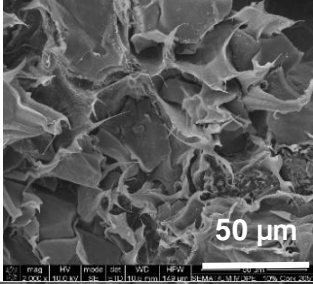
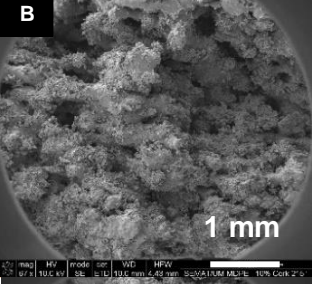
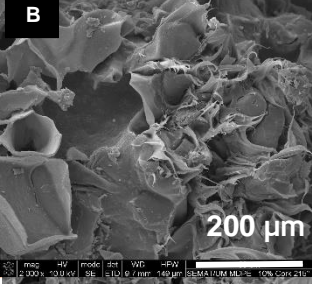
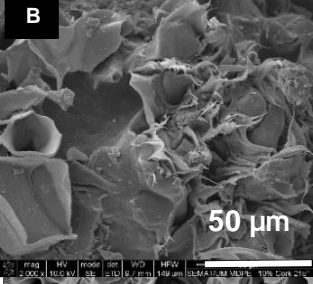
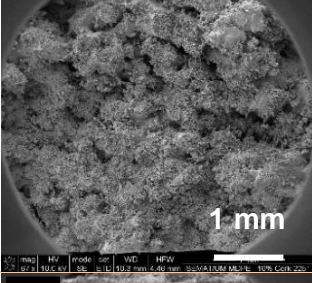
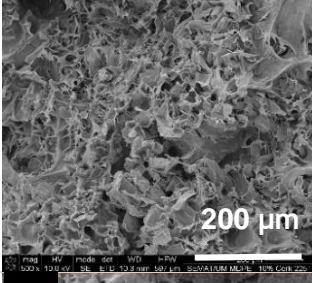
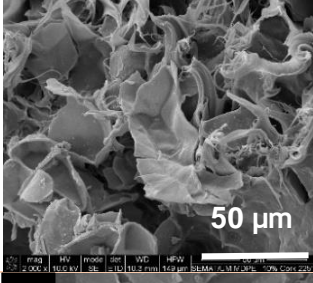
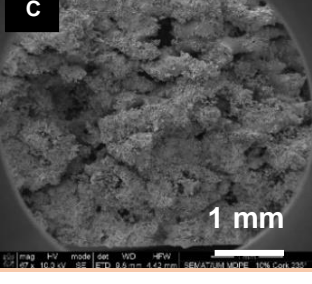
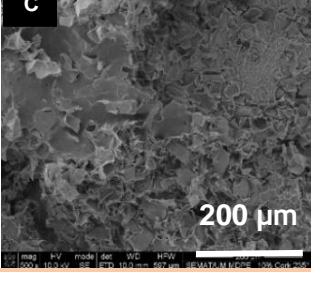
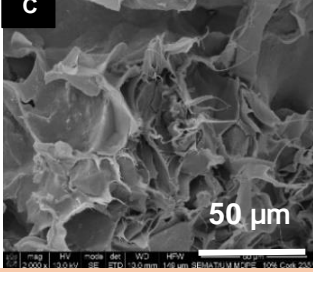


Figura 55. Energia absorvida à máxima força no teste ao impacto por queda de dardo pelas peças de PEMD virgem e de PEMD/10% cortiça e gráficos energia/tempo (Média dos valores registados nas amostras testadas de cada condição de processamento)

4.3.4. Morfologia das peças

Após os testes de impacto *Izod*, a superfície de fratura das peças testadas foi analisada através de microscopia eletrónica de varrimento. Para cada material, foram utilizadas três ampliações diferentes para exibir tanto a dispersão das partículas de cortiça nas matrizes poliméricas como a adesão interfacial entre os dois componentes. Para este estudo, foram seleccionadas algumas imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento das condições apresentadas na Tabela 18.

Tabela 18. Resultados obtidos em peças PEMD/10% cortiça por SEM, com ampliações 66x, 500x e 2000x, respectivamente

PIAT [°C]			
185			
195			
205			
215			
225			
235			

Para temperaturas mais baixas de processamento (PIAT) as peças apresentam vazios que resultam na falta de compactação dos materiais. A cortiça manteve a sua morfologia/estrutura após a composição dos compósitos e do seu processamento. Este aspeto é muito importante devido às propriedades intrínsecas que podem surgir desta morfologia peculiar, como propriedades de densidade muito baixa, elasticidade e isolamento. [29]

Além disso, a superfície fraturada dos compósitos mostrou uma dispersão homogênea da cortiça nas matrizes poliméricas e uma boa adesão interfacial entre os dois componentes, como evidenciado pelas partículas de pó de cortiça completamente embutidas nas matrizes termoplásticas. A morfologia obtida nas peças permite justificar o comportamento mecânico observado nas peças. Assim, o comportamento mecânico das peças em PE/cortiça está sempre comprometido devido à presença de vazios nas peças que se geram durante o processamento e devido à falta de compactação do material.

Os melhores resultados são obtidos para a peça de PEMD/cortiça, processada com um PIAT=235°C [C]. Nesta condição, a presença de vazios é inferior relativamente às peças processadas a 185°C [A] e a 215°C [B], o que demonstra uma melhor transferência de energia entre a matriz e a cortiça, quando a carga é aplicada e um ligeiro melhoramento das propriedades ao impacto com o aumento da temperatura. Assim, os resultados sugerem que a temperaturas de processamento mais elevadas há uma boa ligação física entre a cortiça e o PEMD sem o uso de agente de acoplamento ou tratamento químico. Estes resultados estão de acordo com Fernandes *et al.* e Freire *et al.* [10][29]

Como conclusões preliminares comprovou-se que é possível processar peças em compósito de PE/cortiça por moldação rotacional com boas características estéticas, isto é, com a o aspeto da cortiça com apenas uma percentagem de 10%. Com a incorporação de cortiça verificou-se uma diminuição da massa volúmica; as peças adquiriram um caráter hidrofóbico visto que a cortiça é impermeável a líquidos e as peças tornaram-se menos rígidas do que as peças de PEMD virgem uma vez a cortiça que é compressível e possui “memória elástica”. Já as propriedades mecânicas sofrem uma diminuição acentuada com a incorporação da cortiça.

A dispersão da cortiça na matriz polimérica e a sua compatibilidade são aspetos importantes na conceção de materiais compósitos, bem como nas suas propriedades e aplicabilidade finais, uma vez que desempenham um papel fundamental na homogeneidade e desempenho mecânico dos materiais. [29] Desta forma, com vista ao melhoramento das propriedades mecânicas, foram

estudadas e aplicadas duas estratégias distintas, nomeadamente o uso de um compósito pré-extrudido e o processamento de peças bicamada.

4.4. Avaliação de estratégias para melhoria das propriedades mecânicas

4.4.1. Processamento de peças em compósito PE/cortiça pré-extrudido

Este estudo consistiu na utilização de um compósito em PEBD com cortiça MF8 pré-extrudido e moído de forma a poder ser processado por moldação rotacional. Os materiais foram extrudidos e moídos pela empresa Corticeira Amorim e são uma alternativa à mistura a seco da cortiça na matriz polimérica que foi aplicada no estudo anterior (Capítulo 4.1). Uma vez que a base destes materiais é PEBD, houve a necessidade de introduzir neste capítulo a comparação entre o PEBD virgem, PEBD/cortiça por mistura a seco e o PEBD/cortiça pré-extrudido.

Na Figura 56 apresenta-se a monitorização do processamento (gráfico temperatura/tempo) das peças de PEBD/cortiça pré-extrudido, PEBD/cortiça e PEBD virgem processadas à temperatura de 185 °C por moldação rotacional.

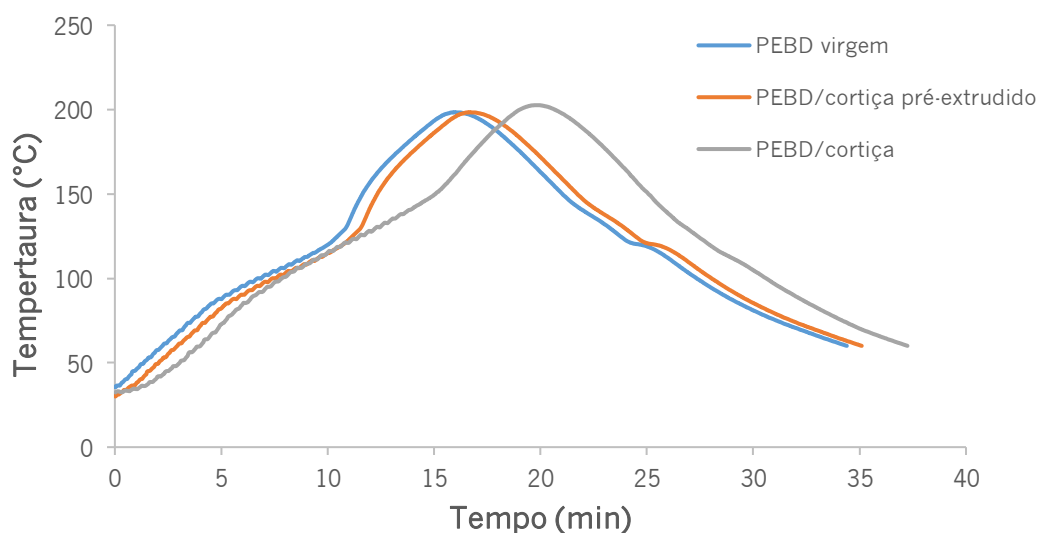


Figura 56. Monitorização do ciclo de processamento das peças de PEBD virgem, de PEBD/cortiça pré-extrudido e por mistura a seco

Através da Figura 56 é possível observar as transições que ocorrem no material dentro do molde ao longo do tempo. No início do ciclo, o material que se encontra em pó aquece através do calor das resistências do forno que passa para o molde e a temperatura do ar no interior deste aumenta constantemente até ocorrer fusão do material e se formar uma camada que adquire os contornos do molde. Quando é atingido o PIAT, o material começa a solidificar uma vez que o molde abandona o forno e desloca-se para a câmara de arrefecimento, onde decorre a solidificação do material até ao término do ciclo, que ocorre quando a temperatura do ar no interior do molde é suficientemente baixa para o utilizador retirar a peça do molde e poder manuseá-la.

A incorporação de cortiça tem influência no ciclo de processamento quando se comparam as peças de PEBD virgem com as de PEBD/cortiça pré-extrudido e por mistura a seco processadas com o mesmo PIAT de 185 °C. Verifica-se que o PEBD/cortiça pré-extrudido apresenta uma menor capacidade de transferir calor tendo como consequência um aumento do tempo de fusão do material para atingir o PIAT comparativamente ao PEBD virgem. Este atrasado é mais pronunciado nas peças de PEBD/cortiça por mistura a seco. Também na fase de arrefecimento há uma dificuldade em transferir o calor aprisionado dentro do molde, conduzindo a um maior tempo de ciclo comparativamente com as peças de PEBD virgem. Como já referido anteriormente, após se estabelecer um PIAT verifica-se que na realidade a temperatura excede este valor, devido à inércia do aquecimento e à dificuldade de libertação de calor no interior do molde.

Na Tabela 19 resumem-se os tempos em que acontecem as principais transformações do material dentro do molde, nomeadamente o fim da fusão, o PIAT, a solidificação do material e a extração da peça. No Anexo VII encontram-se todos os gráficos obtidos nas condições produzidas, podendo-se aferir sobre a repetibilidade do processo.

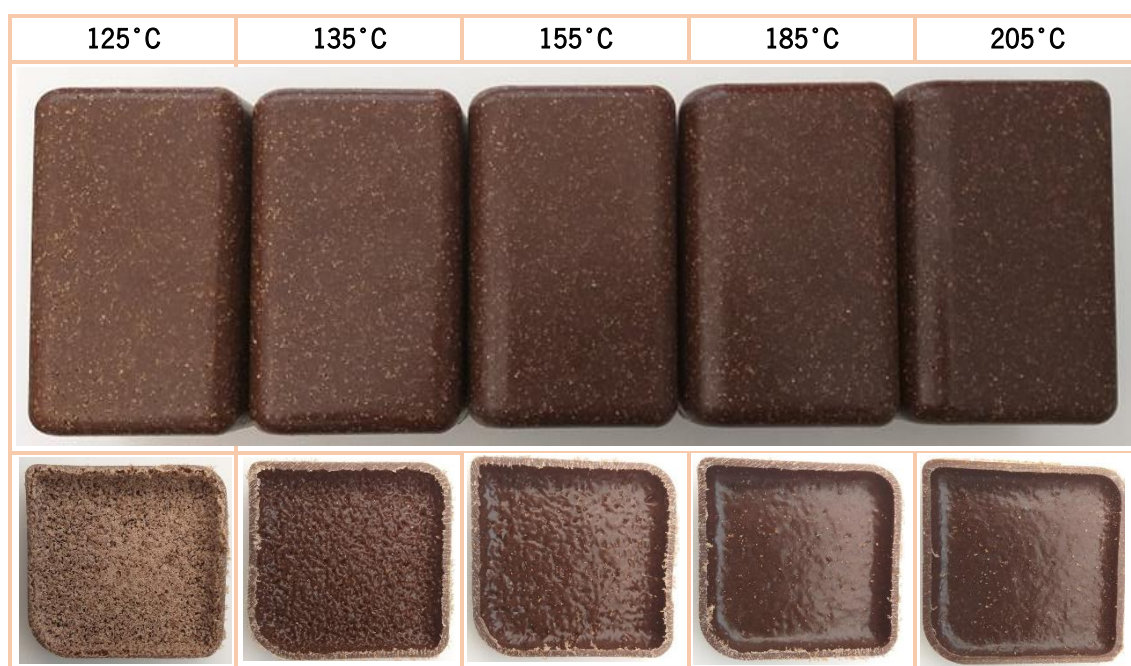
Consta-se que o tempo de ciclo é mais curto nas peças de PEBD/cortiça pré-extrudido (35 minutos) do que nas peças de PEBD/cortiça por mistura a seco (38 minutos). Isto deve-se ao facto de nestas peças a matriz e a carga foram misturadas por fusão, há um melhor embebimento da cortiça pela matriz e, por isso, fundem a uma taxa de aquecimento superior. Desta forma, as peças com incorporação de cortiça demoraram mais tempo a atingir o PIAT e, portanto, mais longo foi o seu tempo de ciclo comparativamente com as peças de PEBD virgem e mais uma vez tem origem na má condutividade térmica da cortiça e da sua incapacidade de transferir energia eficazmente.

Tabela 19. Tempos de processamento das diferentes fases de transformação do material

Condição			Fim da fusão do material [min]	PIAT [min]	Solidificação do material [min]	Fim do ciclo [min]
Amostra	PIAT setup [°C]	PIAT real [°C]				
PEBD virgem	185	199	11±0,44	17±0,42	25±0,34	34±0,33
PEBD/cortiça		202	15±1,04	20±2,13	28±0,19	38±1,00
PEBD/cortiça pré-extrudido		197	11±0,09	17±0,29	23±0,35	35±0,09

Nas Tabelas 20 e 21 estão apresentadas as peças em PEBD/cortiça com os materiais misturados a seco e pré-extrudidos obtidas por moldação rotacional. Produziram-se peças deste compósito a várias temperaturas de modo a estudar se há um efeito de variação de cor com a temperatura como se verificou nas peças de PEMD/cortiça.

Tabela 20. Efeito do PIAT nas peças de PEBD/cortiça pré-extrudido obtidas por moldação rotacional



As peças de PEBD/cortiça pré-extrudido exibem uma cor muito escura quando comparadas com as peças estudadas de PEBD/cortiça por mistura a seco. Apresentam também diferentes fases do polímero e da cortiça na sua superfície, devido à granulometria da cortiça presente no compósito ser superior à da cortiça MF8 e, por isso, não têm a aparência da cortiça e são mais brilhantes do que as peças de PEBD/cortiça (Tabela 21). À temperatura de processamento mais baixa de 125 °C, o material não foi completamente fundido, obtendo-se uma peça incompleta. Isto

revela que a esta temperatura não há uma sinterização completa, pois não se verifica uma compactação dos materiais. Com o aumento da temperatura de processamento, há um aumento visível desta coesão já que o interior das peças deixa de ser pó e torna-se uma superfície interna homogénea. A análise termogravimétrica encontra-se no Anexo IX e revela que a degradação deste material só se inicia a partir dos 250 °C e não há risco de degradação durante o processamento visto que as temperaturas de processamento (PIAT) estudadas não atingem esse valor.

Tabela 21. Peças de PEBD/cortiça pré-extrudido e por mistura a seco produzidas com um PIAT=185 °C



4.4.2. Análise das propriedades

A Figura 57 mostra os resultados da medição de massa volúmica das peças e demonstra que há uma diminuição da massa volúmica com a incorporação de cortiça, como era expectável. [66] Para os compósitos de PEBD/cortiça a massa volúmica é de 0,8870 g/cm³, comparado com a de PEBD virgem (0,9095 g/cm³). As peças de PEBD/cortiça pré-extrudido possuem uma massa volúmica ainda menor de 0,8698 g/cm³ devido ao facto de estas peças terem menor espessura e que se traduz numa massa volúmica reduzida (Tabela 20).

No Anexo XI encontra-se uma tabela com todos os valores de massa volúmica medidos de todas as condições e respetivos desvio-padrão.

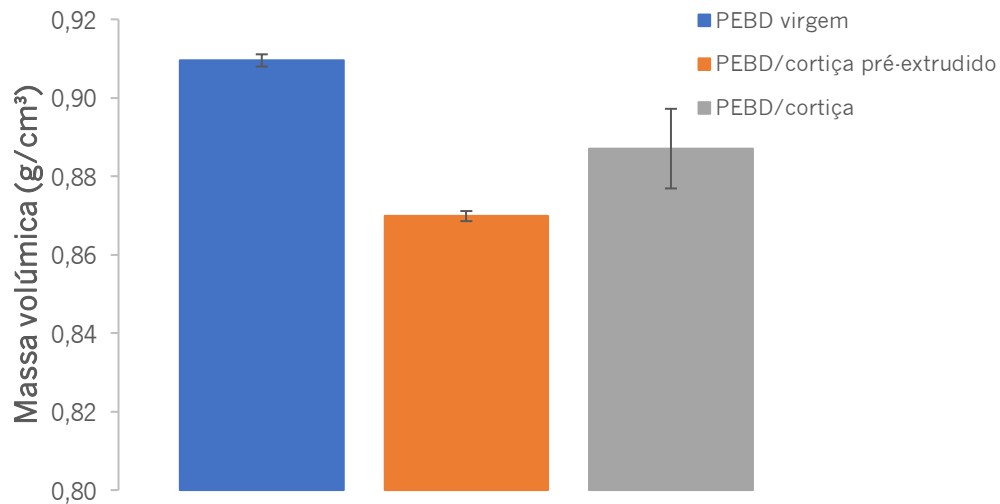


Figura 57. Massa volúmica das peças PEBD virgem e de PEBD/cortiça pré-extrudido e por mistura a seco produzidas com um PIAT=185°C (Média dos valores registados nas amostras testadas de cada condição de processamento)

4.4.2.1. Propriedades mecânicas ao impacto

A Figura 58 mostra a resistência ao impacto das peças de PEBD/cortiça e de PEBD/cortiça pré-extrudido.

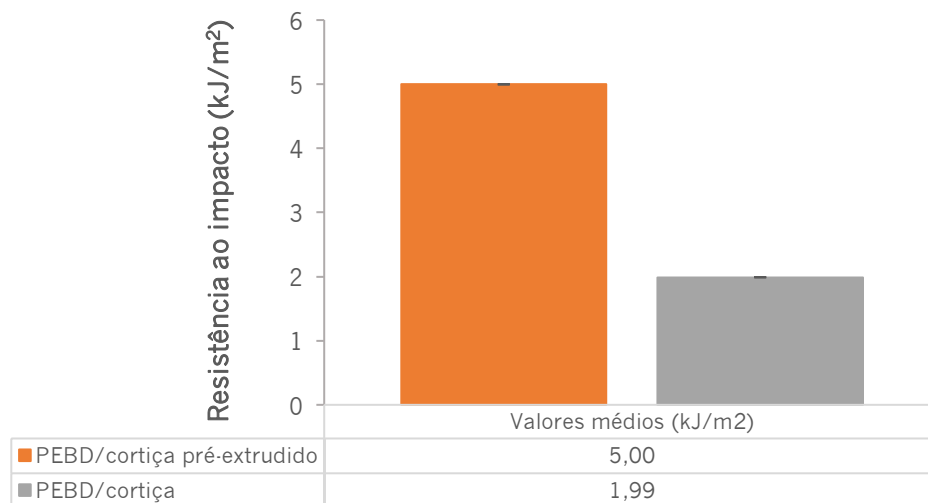


Figura 58. Resistência ao impacto das peças de PEBD/cortiça (Média dos valores registados nas amostras testadas de cada condição de processamento) (PEBD virgem não fraturou)

Relativamente à peça produzida em PEBD virgem, esta apresenta um comportamento dúctil e, por isso não fraturou aquando do impacto com o pêndulo devido ao facto de a temperatura a que foi executado o ensaio (temperatura ambiente= 25 °C) ser superior à temperatura de transição vítrea do material.

Tabela 22. Fratura obtida por queda de dardo das amostras de peças de PEBD virgem e de PEBD/cortiça pré-extrudido e por mistura a seco

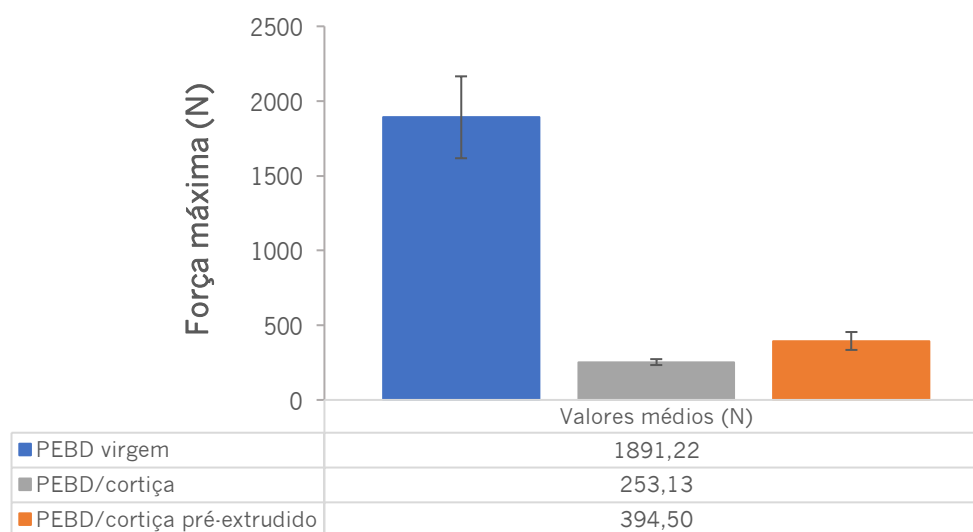


Figura 59. Força máxima suportada no teste ao impacto por queda de dardo das peças de PEBD virgem e de PEBD/cortiça pré-extrudido e por mistura a seco (Média dos valores registados nas amostras testadas de cada condição de processamento)

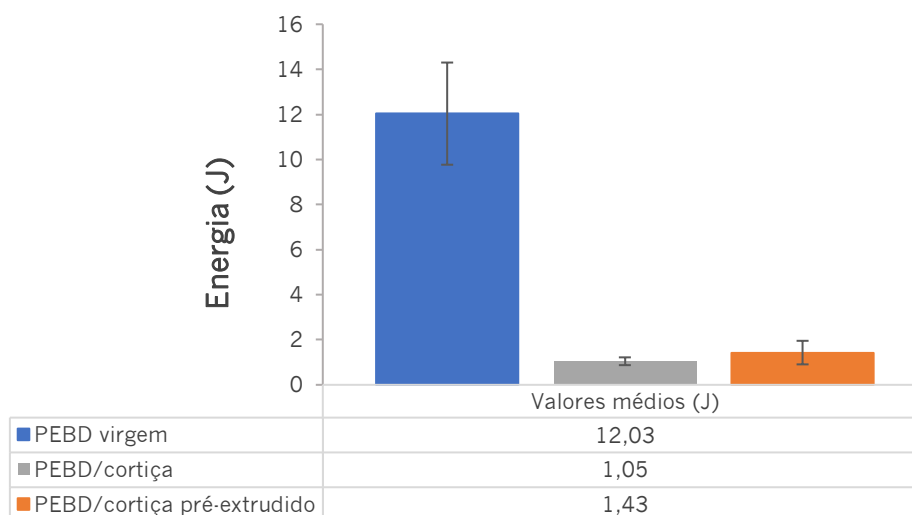


Figura 60. Energia à máxima força absorvida no teste ao impacto por queda de dardo peças de PEBD virgem e de PEBD/cortiça pré-extrudido e por mistura a seco (Média dos valores registados nas amostras testadas de cada condição de processamento)

As peças de PEBD/cortiça pré-extrudido possuem uma resistência ao impacto ($5,00 \text{ kJ/m}^2$), que é superior à das peças de PEBD/cortiça por mistura a seco ($1,99 \text{ kJ/m}^2$). Isto indica que com a mistura dos materiais por fusão há um ligeiro aumento das propriedades mecânicas, no entanto este não é elevado o suficiente para se tornar uma alternativa vantajosa relativamente à mistura a seco.

Relativamente à resistência ao impacto por queda de dardo verifica-se que a amostra de PEBD virgem apresenta um comportamento dúctil, enquanto que as amostras de PEBD/cortiça pré-extrudido e por mistura a seco apresentam um comportamento frágil (Tabela 22). À semelhança da amostra de PEBD virgem, a amostra de PEBD virgem apresenta valores muito superiores de força absorvida antes de ocorrer fratura e absorvem uma quantidade de energia consideravelmente superior comparativamente com as peças da mesma matriz polimérica, mas com incorporação de cortiça.

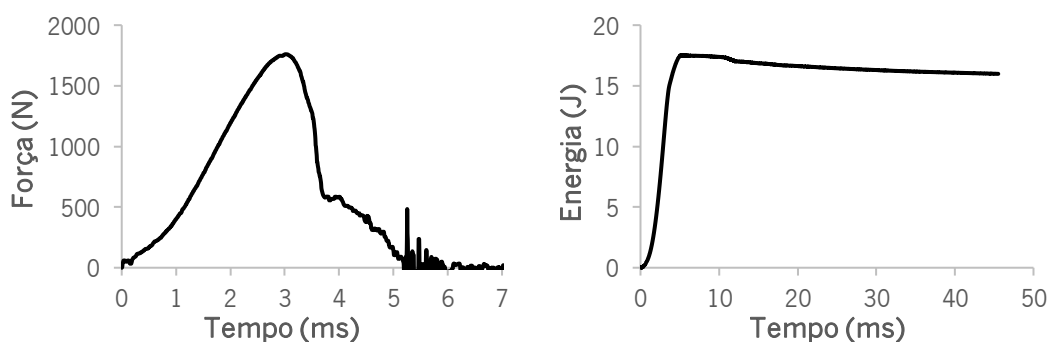


Figura 61. Gráficos Força-tempo e Energia-tempo, obtidos por teste de queda de dardo, para uma amostra PEBD virgem, produzida com $PIAT=185^{\circ}\text{C}$

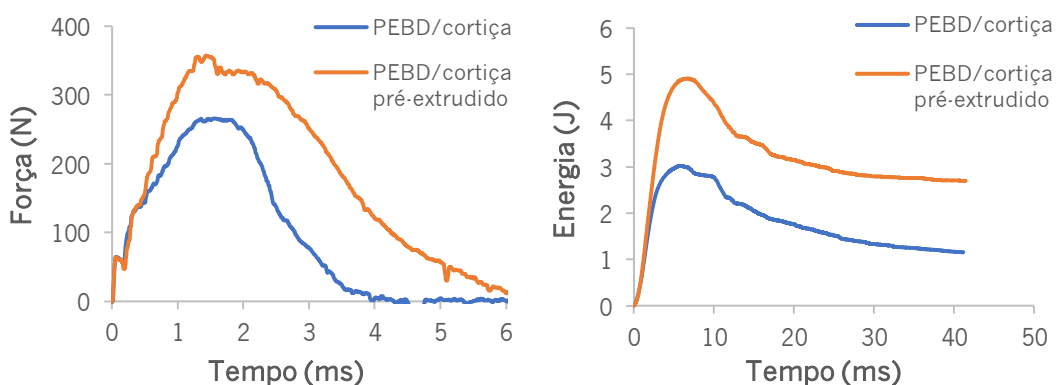


Figura 62. Gráficos Força-tempo e Energia-tempo, obtidos por teste de queda de dardo, para uma amostra de PEBD/cortiça pré-extrudido e por mistura a seco

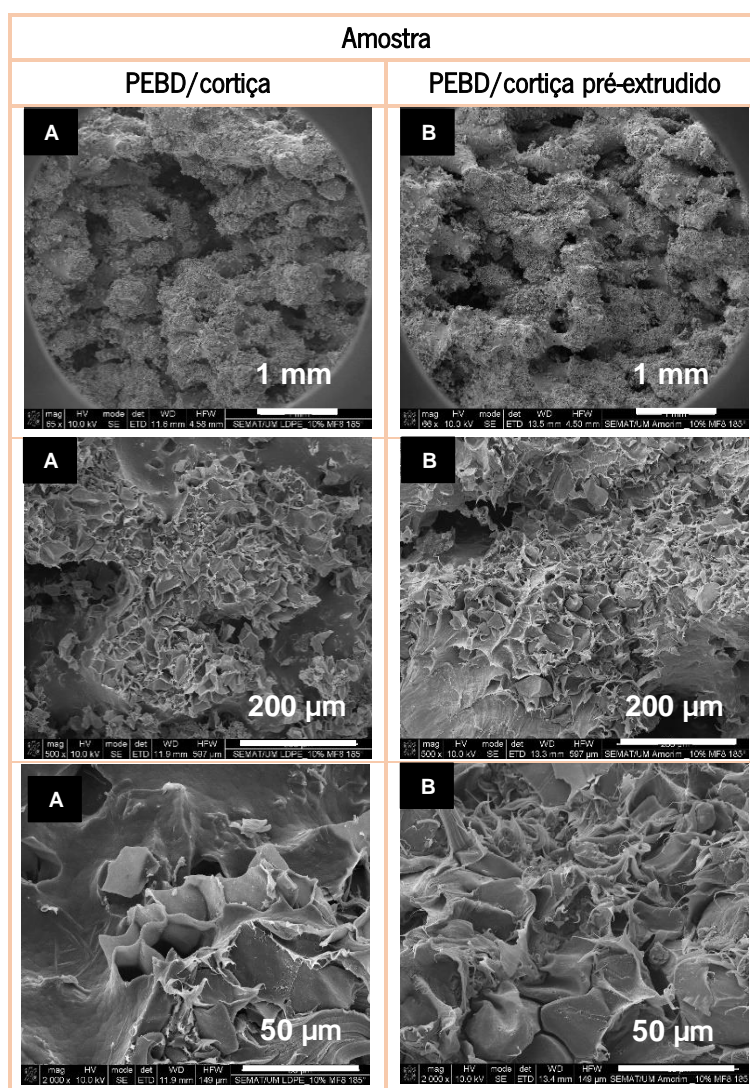
Por fim, analisando as Figuras 61 e 62 as peças de PEBD/cortiça pré-extrudido suportam uma força máxima pela queda do dardo ($394,50 \text{ N}$) que é superior às peças de PEBD/cortiça por

mistura a seco (253,13 N). Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos nos ensaios de *Izod* e, mais uma vez, indicam que a mistura por fusão induz um aumento das propriedades mecânicas da peça final embora não seja muito significativo.

4.4.2.2. Morfologia das peças

A análise da estrutura morfológica das peças obtidas encontra-se na Tabela 23. Estas permite, concluir que a elevada porosidade observada após o processo de moldação rotacional e falta de compactação de estrutura são responsáveis pela redução das propriedades mecânicas das peças. Conclui-se deste estudo que as peças mistura por fusão não se traduzem em nenhuma vantagem para este tipo de peças, já que as propriedades mecânicas são semelhantes à mistura a seco, com a agravante de se perder a aparência da cortiça.

Tabela 23. Resultados obtidos em peças de PEBD/cortiça pré-extrudido e por mistura a seco por SEM, com ampliações 66x, 500x e 2000x, respetivamente















4.4.3. Processamento de peças bicamada

A produção de peças bicamada assume-se como alternativa viável à produção de peças com aparência da cortiça e melhoramento das propriedades mecânicas.

Para um melhor entendimento deste estudo refere-se que foram conjugadas diferentes proporções de material para conduzir a diferentes camadas efetuadas (Capítulo III – Tabela 6). Estes resultados estão ilustrados na Tabela 24.

Tabela 24. Espessura das peças bicamada observadas à Lupa estereoscópica

		2ªcamada [g]			
		50	75	100	150
1ª camada [g]	50				
	75				
	100				

A partir das imagens obtidas numa Lupa estereoscópica é possível observar claramente a espessura da camada externa de PEBD/cortiça e da camada interna de PEBD virgem de todas as peças. Percebe-se que há um aumento da espessura da camada externa de cada peça devido ao

aumento de massa utilizado e o mesmo resultado se verifica na segunda camada das peças com aumento da massa. Verifica-se uma maior compactação à medida que aumenta a espessura da segunda camada, que é confirmada pelas imagens SEM (Tabela 25).

Visualmente a superfície fraturada das peças bicamada de todas as composições efetuadas mostra uma boa adesão entre camadas. A primeira camada de cada compósito é composta pela matriz de PEBD e cortiça numa proporção de 90/10%, enquanto que a segunda camada ou camada interior é apenas composta por PEBD virgem.

Nas imagens A, ambas as camadas têm a mesma massa e apresentam uma boa adesão interfacial entre si. Na primeira camada, a cortiça e a matriz revelam uma boa dispersão, no entanto há a presença de alguns vazios. Quando se aumenta a massa da camada interna que é apenas de PEBD virgem (imagens B), esta tem a capacidade de compactar a camada externa e deixa de haver vazios. Aliás, com o aumento da massa da camada interna há uma tendência de diminuição da espessura da camada externa, como se verifica na Figura 63. Para além disto, como a massa de cortiça é muito baixa, relativamente à massa total do compósito, a matriz polimérica que compõe a camada interior tem o efeito de molhar a superfície e a peça fica com um aspeto mais “plástico.”

Pelo contrário, com o aumento da camada externa que é e PEBD/cortiça (imagens C) esta não apresenta uma dispersão homogénea da cortiça na matriz polimérica, sendo evidenciado pelo elevado número de vazios presentes. É também esta a condição, das estudadas morfológicamente, que apresenta piores propriedades mecânicas devido à percentagem de cortiça presente no compósito final ser superior à dos restantes casos.

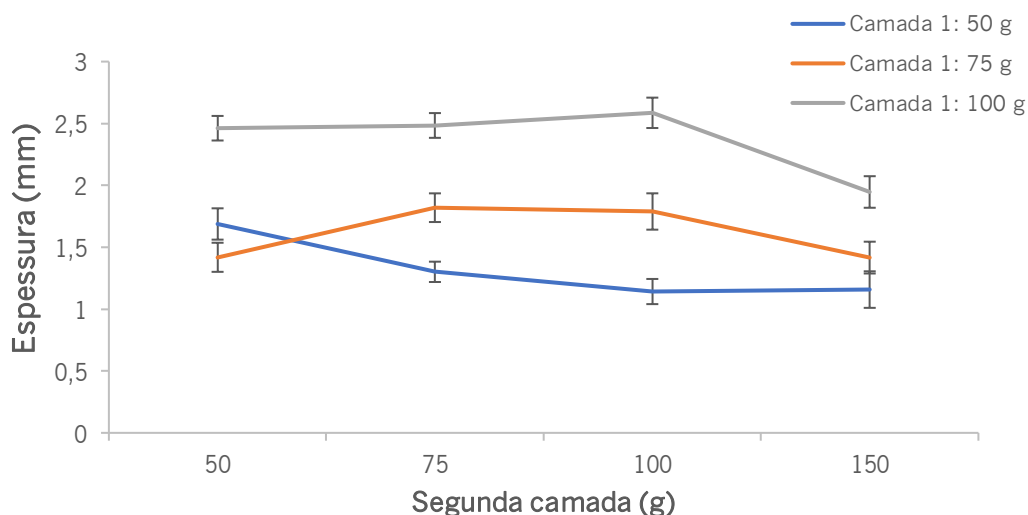
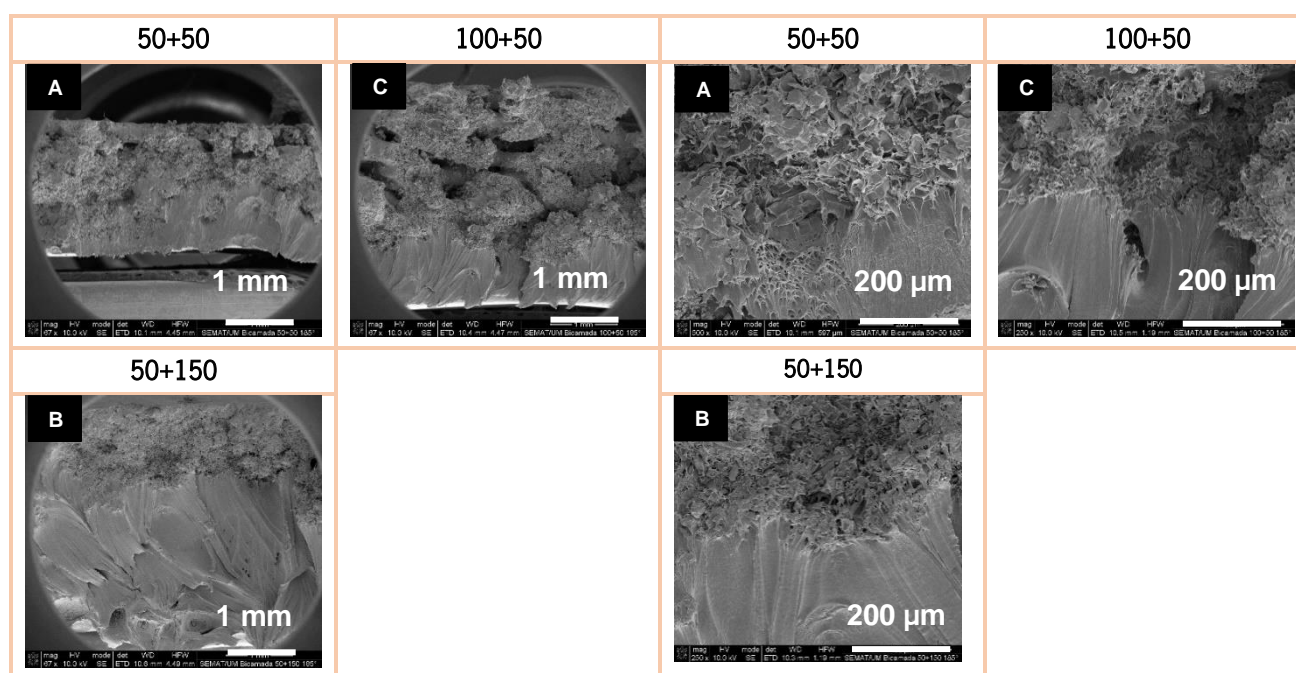


Figura 63. Variação da espessura da camada externa com o aumento da massa da camada interna

Efetivamente, as peças que revelam uma melhor compactação da camada externa são as que têm uma massa de 150 g de camada interna. Isto deve-se ao facto de a camada externa possuir sempre menos massa do que a camada interna e esta ter a capacidade de compactar a camada externa durante a sua formação. Para além disto, a camada externa é sujeita a dois ciclos de processamento, logo está a exposta a temperaturas elevadas durante mais tempo, que têm efeito no aumento da compactação.

Tabela 25. Resultados obtidos em peças bicamada por SEM



Este efeito deve estar relacionado com o aumento do tempo de ciclo que é necessário para processar a peça e a possibilidade de expor o material a uma temperatura elevada durante mais tempo. Estes resultados podem ser observados nas Figuras 64, 65 e 66.

O tempo de ciclo da segunda camada é sempre mais longo do que na primeira devido ao facto de a transferência de calor não ocorrer apenas das resistências para o molde, como também necessita de atravessar a primeira camada de PEBD/cortiça para a formação da camada interna. Como a camada externa tem a incorporação de cortiça e este material é um mau condutor térmico, há dificuldade em transferir calor para a camada interna. Já na fase de solidificação, o calor é aprisionado no interior da peça e devido mais uma vez à dificuldade em conduzir o ar frio da câmara de arrefecimento para a peça, a camada interna demora mais tempo a solidificar.

O aumento do tempo de ciclo ajuda também a compreender as alterações na cor das peças, como se ilustra na Tabela 26.

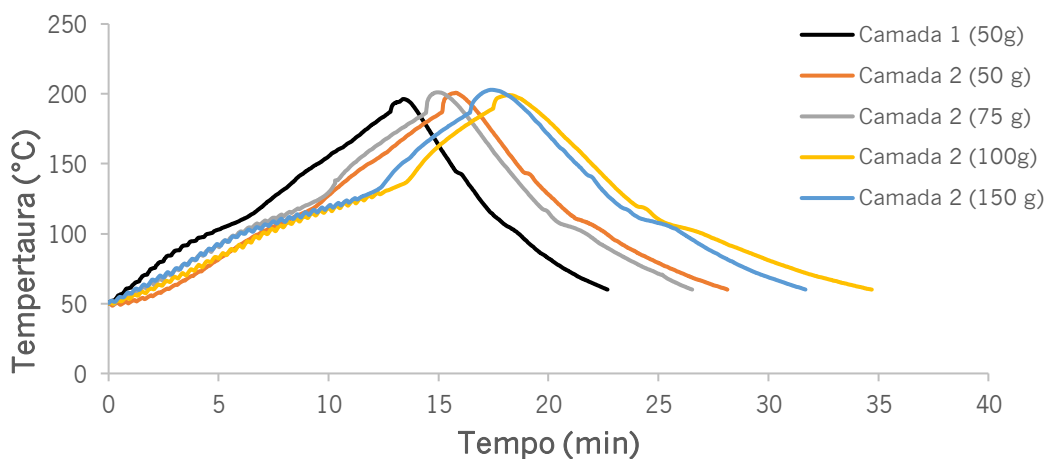


Figura 64. Monitorização do ciclo de processamento das peças bicamada de PEBD/cortiça processadas – Camada 1: 50 g e Camada 2: 50, 75, 100 e 150 g

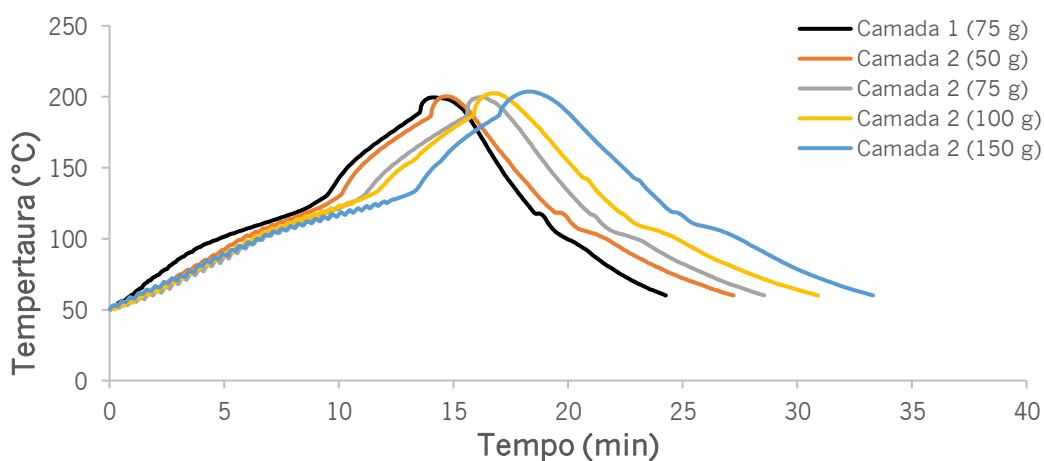


Figura 65. Monitorização do ciclo de processamento das peças bicamada de PEBD/cortiça processadas – Camada 1: 75 g e Camada 2: 50, 75, 100 e 150 g

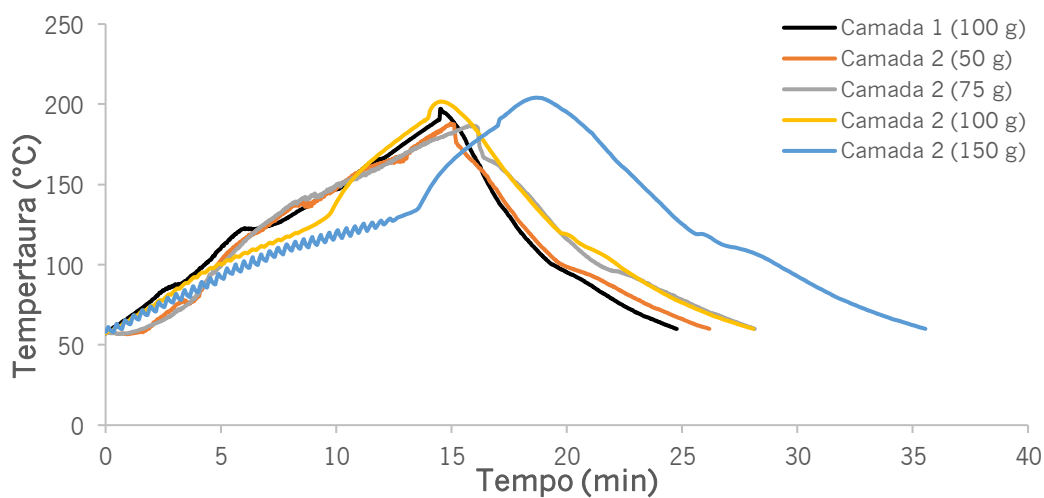














Figura 66. Monitorização do ciclo de processamento das peças bicamada de PEBD/cortiça processadas – Camada 1: 100 g e Camada 2: 50 g e 150 g

Tabela 26. Superfície externas das peças bicamada rotomoldadas

		2ªcamada [g]			
1ª camada [g]		50	75	100	150
	50				
	75				
	100				

Todas elas apresentam um tom acastanho, no entanto é possível observar que cada peça adquiriu uma cor diferente, consoante a massa de ambas as camadas que compõem a peça final.

As peças com maior massa total apresentam-se mais escuras do que as restantes, uma vez que o ciclo de processamento é consideravelmente superior e o tempo a que estão sujeitas a temperaturas elevadas também é superior. Para além disso, as peças de bicamada são mais escuras do que as de monocamada, uma vez que a camada externa das peças bicamada é exposta a dois ciclos de processamento e, consequentemente, a cerca do dobro do tempo a temperaturas elevadas dentro do forno.

Outra consideração que deve ser feita é que nas peças cuja camada interna é bastante superior à camada externa, a percentagem de massa da cortiça incorporada na camada externa de PEBD/cortiça é consideravelmente inferior à massa da matriz polimérica da peça total. Desta forma, a camada interna tem a capacidade de “molhar” a camada externa e a peça final adquire um toque mais plástico e menos típico da cortiça.

4.4.3.1. Análise das propriedades

A Figura 67 mostra os resultados da medição da massa volúmica das peças bicamada de PEBD/cortiça processadas com um PIAT de 185 °C por moldação rotacional.

No Anexo XI encontra-se uma tabela com todos os valores de massa volúmica medidos de todas as condições e respetivos desvio-padrão.

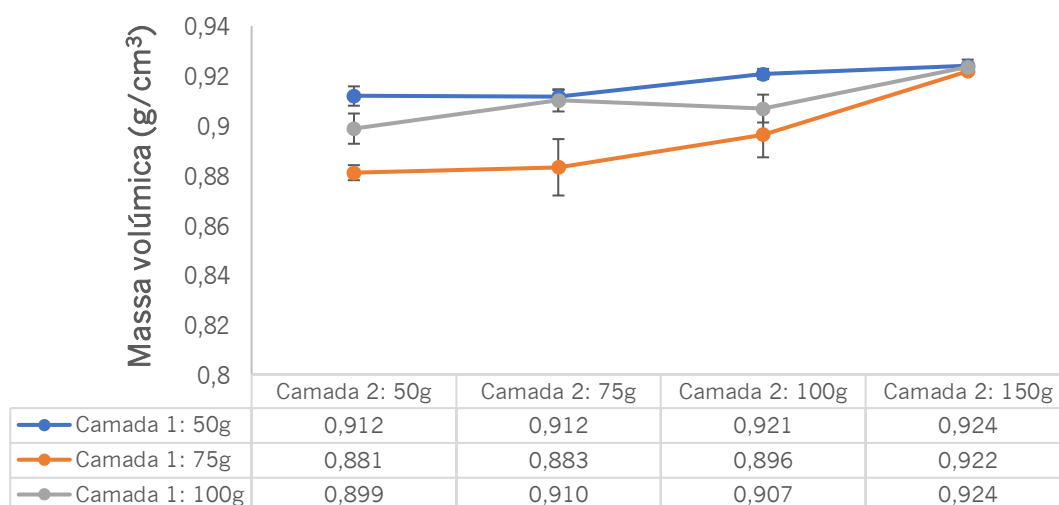


Figura 67. Massa volúmica das peças de bicamada de PEBD/cortiça (Média dos valores registados nas amostras testadas de cada condição de processamento)

Quando a primeira camada da peça possui uma massa de 50 g, a massa volúmica da peça final é superior do que quando a massa dessa camada é de 75 ou de 100 g. Isto deve-se ao facto de que é na primeira camada que é incorporado 10% de cortiça, e neste caso a proporção polímero/cortiça da peça é sempre superior do que quando a massa da primeira camada é de 75 ou 100 g, logo uma maior massa de polímero induz um aumento da massa volúmica.

Já quando a massa da primeira camada é de 75 g, a proporção de polímero/cortiça é superior do que quando essa camada é de 100 g. No entanto, neste último caso, as peças possuem sempre maior massa de polímero comparativamente às peças em que a primeira camada é de 75 g. Por esta razão, a massa volúmica é superior nas peças 100 g de primeira camada do que com 75 g.

Já a segunda camada, composta apenas por PEBD virgem, quanto mais elevada for a sua massa maior é a massa volúmica da peça final, uma vez que o PEBD apresenta uma massa volúmica muito elevada (0,9095 g/cm³) e é apenas na primeira camada que está incorporada a cortiça.

A condição ideal em termos de massa volúmica é quando a primeira camada é de 75 g e a segunda é de 50 g, perfazendo uma massa total de 125 g. A peça produzida nesta condição possui 0,8811 g/cm³ e é a de menor massa volúmica das condições de bicamada produzidas.

4.4.3.2. Propriedades ao impacto

A Figura 68 mostra a variação da resistência ao impacto das peças bicamada de PEBD/cortiça processadas com um PIAT=185 °C por moldação rotacional.

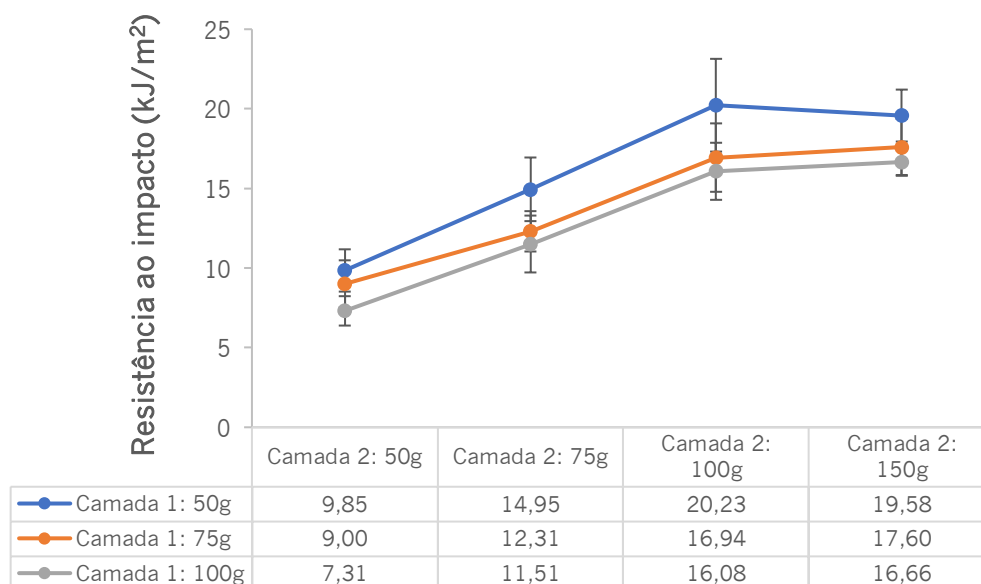


Figura 68. Resistência ao impacto das peças bicamada produzidas com um PIAT=185 °C (Média dos valores registados nas amostras testadas de cada condição de processamento)

A partir das medições efetuadas nas peças bicamada foi possível estudar a influência da massa da primeira e segunda camadas nas propriedades das peças finais. Com o aumento da primeira camada há uma diminuição da resistência ao impacto. Isto deve-se ao facto de que é na primeira camada que é incorporada 10% de cortiça e como concluído anteriormente, como há uma redução da massa da matriz polimérica e uma maior adição de um material natural, como a cortiça, quanto maior a massa desta camada mais evidenciado é o efeito de diminuição das propriedades mecânicas da peça final.

Já a segunda camada, composta apenas por PEBD virgem, quanto mais elevada for a sua massa maior é a resistência ao impacto da peça final devido ao facto de que o PEBD apresenta boas características mecânicas. No entanto, não é vantajoso a segunda camada possuir uma massa de 150 g, uma vez que as propriedades mecânicas não são melhoradas para uma massa da segunda camada superior a 100 g.

A condição ideal em termos de resistência ao impacto é quando a primeira camada é de 50 g e a segunda é de 100 g, perfazendo uma massa total de 150 g. A peça produzida nesta condição

possui 20,23 kJ/m² e é a que detém uma maior resistência ao impacto das condições de bicamada produzidas.

Por fim, não é possível comparar uma peça monocamada de PEBD virgem com 150 g com a condição ideal de bicamada com a mesma massa, uma vez que a peça monocamada de PEBD virgem não quebrou durante o ensaio de impacto, por apresentar um comportamento dúctil. No entanto, verifica-se um aumento de dez vezes de resistência ao impacto relativamente a uma peça de PEBD com 10% de cortiça incorporada com massa total de 150 g. Logo, as peças de bicamada processadas por moldação rotacional revelam ser uma opção viável para combater a descida das propriedades mecânicas com a incorporação da cortiça.

Capítulo V – Conclusões

O trabalho realizado nesta dissertação incidiu na produção de peças de compósito de polietileno com a incorporação de microfinos de cortiça (MF8) por moldação rotacional para a criação de produtos sustentáveis, funcionais e com o aspeto da cortiça. Para isso, foram estudadas diferentes composições de materiais e condições de processamento, bem como os seus efeitos nas propriedades finais das peças.

Através do estudo efetuado comprovou-se que é possível processar peças em compósito de PE/cortiça por moldação rotacional. As peças de PEMD com 5% de cortiça MF8 possuem uma aparência e toque plásticos comparativamente com as peças com 10% de cortiça, devido à percentagem de matriz polimérica ser superior. Logo, para se obterem peças com a aparência da cortiça deve ser incorporada uma percentagem de 10% de cortiça.

Todas as peças de PEMD com 10% de cortiça MF8 apresentam um tom acastanhado, típico da cortiça, mas ficam gradualmente mais escuras com o aumento da temperatura do ar no interior do molde (PIAT) a que foram produzidas. A temperaturas de processamento mais baixas, a cor das peças aproxima-se da cortiça virgem, mas verifica-se elevada porosidade e falta de compactação entre os dois materiais devido à ausência de taxas de corte no processo de moldação rotacional. A temperaturas mais elevadas as peças são mais escuras uma vez que há reação dos extrativos com os componentes da parede celular, no entanto às temperaturas produzidas não há degradação dos materiais uma vez que a degradação térmica da cortiça, em atmosfera de ar, apenas começa aos 258 °C.

Com a incorporação de cortiça nas peças há uma diminuição da massa volúmica relativamente às peças apenas de PEMD virgem, de 0,924 para 0,909 g/cm³, devido ao facto de se reduzir a quantidade de polímero no compósito e a cortiça ser composta por células fechadas em que 90% do seu volume é ar e, por isso, quando este material é incorporado numa peça há uma descida significativa da massa volúmica das peças. A superfície das peças de PE/cortiça adquire um carácter hidrofóbico, cujos ângulos de contacto são superiores a 100°, ao contrário das peças sem cortiça, em que a superfície das peças é hidrofílica (ângulo de contacto de 86°). Isto indica que a incorporação da cortiça permite que as peças não absorvam líquidos, já que a cortiça se define como um material impermeável a líquidos. Com o aumento do PIAT, há uma transição de toque de cortiça para toque de plástico porque há maior compactação dos materiais,

a superfície das peças é mais plástica e, portanto, o líquido tem maior tendência para melhorar a superfície.

Apesar de se terem produzido peças com uma boa estética, a incorporação de cortiça diminui a resistência ao impacto das peças devido à presença de vazios que se geram durante o processamento das peças e que levam falta de compactação dos materiais e a uma fraca capacidade de transferência de energia entre ambos. Efetivamente, nos ensaios de impacto, as peças de PE virgem apresentam um comportamento dúctil e absorvem sete vezes mais energia do que as peças PE/cortiça que apresentam um comportamento frágil.

Assim, surgiu a necessidade de avaliar e aplicar estratégias de melhoria das propriedades mecânicas, como a utilização de um compósito pré-extrudido de polietileno e cortiça e também peças bicamada. Este estudo consistiu na utilização de um compósito em PEBD com cortiça MF8 pré-extrudido como uma alternativa à mistura a seco da cortiça na matriz polimérica aplicada no estudo anterior. O tempo de ciclo destas peças é inferior ao compósito de PE/cortiça por mistura a seco, uma que a mistura por fusão leva a um melhor embeбimento da cortiça na matriz e, por isso, fundem a uma taxa de aquecimento superior do que as restantes composições. No entanto, estas peças são as mais escuras e não apresentam uma superfície externa homogénea, pelo que é perdida a aparência da cortiça. Relativamente às propriedades mecânicas, estas peças possuem valores semelhantes de resistência ao impacto à mistura a seco o que indica que mistura por fusão não se traduz em nenhuma vantagem para este tipo de peças, com a agravante de se perder a aparência da cortiça.

Já as peças bicamada apresentam a aparência da cortiça, mas são mais escuras do que as peças monocamada, uma vez que a camada externa é sujeita a dois ciclos de processamento e funciona como uma barreira térmica, que dificulta a transferência de calor para a camada interna. Com o aumento da massa da camada interna, as peças são mais plásticas e apresentam menos o toque típico da cortiça, uma vez que a camada interna tem a capacidade de compactar a camada externa. Por esta razão, a camada externa de PE/cortiça é mais compacta e possui menos vazios. Relativamente às propriedades mecânicas, de todas as condições estudadas a melhor é quando a primeira camada é de 50 g e a segunda é 100 g, com uma resistência ao impacto de 20,23 kJ/m². Este valor corresponde a um aumento de cerca de 10 vezes face às peças monocamada, que apresentam apenas 1,99 kJ/m² de resistência ao impacto. Desta forma é confirmado que as propriedades mecânicas das peças processadas com compósito são melhoras com a adição de uma segunda camada.

Capítulo VI – Propostas de trabalhos futuros

De modo a validar e complementar o trabalho desenvolvido são sugeridas algumas recomendações para trabalhos de investigação futuros.

Uma das dificuldades inerentes ao processo de moldação rotacional é o facto de as taxas de corte serem baixas, o que resulta numa elevada porosidade e falta de compactação das peças. Para combater este problema, sugere-se a utilização de um misturador intensivo com o objetivo de ajudar promover uma mistura mais homogénea da carga na matriz polimérica e assim melhorar a compactação da peça.

Também para este efeito deve ser realizado o estudo da incorporação de um agente de acoplamento no compósito. Esta estratégia pode ser benéfica para a melhoria de propriedades mecânicas, uma vez que há um melhor embebimento da carga na matriz.

Capítulo VII – Bibliografia

- [1] Ministério dos Negócios Estrangeiros, “Relatório nacional sobre a implementação da Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável,” pp. 86–88, 2017.
- [2] Corticeira Amorim, “Relatório de Sustentabilidade,” 2017.
- [3] Comissão Europeia, “Fechar o ciclo – plano de ação da UE para a economia circular,” *Off. J. Eur. Union*, pp. 1–24, 2015.
- [4] B. Soares, L. Reis, and L. Sousa, “Cork composites and their role in sustainable development,” *Procedia Eng.*, vol. 10, pp. 3214–3229, 2011.
- [5] Corticeira Amorim, “Uma liderança Sustentável.” [Online]. Available: <https://www.amorim.com/sustentabilidade/abordagem/>.
- [6] “O que é a cortiça | Porquê a Cortiça? Amorim Cork Composites.” [Online]. Available: <https://amorimcorkcomposites.com/pt/porque-a-cortica/o-que-e-a-cortica/>. [Accessed: 21-Aug-2019].
- [7] E. M. Fernandes, V. M. Correlo, J. A. M. Chagas, J. F. Mano, and R. L. Reis, “Cork based composites using polyolefin’s as matrix: Morphology and mechanical performance,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 70, no. 16, pp. 2310–2318, 2010.
- [8] V. Araújo, “Estudo da Processabilidade de Novos Compósitos de Polietileno e Cortiça por Moldação Rotacional,” Dissertação de Mestrado, Universidade do Minho, Guimarães, Portugal, 2016.
- [9] E. M. Fernandes, V. M. Correlo, J. A. M. Chagas, J. F. Mano, and R. L. Reis, “Properties of new cork-polymer composites: Advantages and drawbacks as compared with commercially available fibreboard materials,” *Compos. Struct.*, vol. 93, no. 12, pp. 3120–3129, 2011.
- [10] E. M. Fernandes, V. M. Correlo, J. F. Mano, and R. L. Reis, “Cork-polymer biocomposites: Mechanical, structural and thermal properties,” *Mater. Des.*, vol. 82, pp. 282–289, 2015.
- [11] R. J. Crawford and J. L. Throne, *Rotational Molding Technology*. New York, USA: William Andrew Publishing, 2002.
- [12] P. Nugent, “Rotational Molding,” in *Applied Plastics Engineering Handbook: Processing, Materials, and Applications*, Elsevier I., M. Kutz, Ed. Reading, PA, United States, 2017.
- [13] R. J. Crawford and S. Gibson, “Rotational molding: Some Basics,” *Pop. Plast. Packag.*, vol. 10, no. 2012, pp. 26–28, 2012.
- [14] L. Rodrigues, “Estudo do processamento de peças em PE com cortiça por moldação

- rotacional,” Dissertação de Mestrado, Universidade do Minho, Guimarães, Portugal, 2019.
- [15] H. Pereira, “Rotational molding: Some Basics,” *Pop. Plast. Packag.*, vol. 10, no. 2012, pp. 26–28, 2015.
- [16] C. I. Estate, “Designers Guide to Rotational Moulding,” vol. 44, pp. 0–13.
- [17] R. J. Crawford and M. P. Kearns, *Practical Guide to Rotational Moulding*. .
- [18] R. J. Crawford and M. P. Kearns, “Rotational moulding,” *Med. Device Technol.*, vol. 14, no. 8, pp. 20–21, 2003.
- [19] A. J. Pontes, E. C. Ferreira, J. Mendes, J. Fonseca, M. C. Cramez, and A. S. Pouzada, “O Molde: Inovação na moldação por injeção,” *Revista da Cefanol - Associação Nacional da Indústria de Moldes*, pp. 23–29, 2014.
- [20] M. J. Oliveira, M. C. Cramez, and R. J. Crawford, “Structure-property relationships in rotationally moulded polyethylene,” *J. Eng. Appl. Sci.*, vol. 2, no. 9, pp. 2096–2099, 1996.
- [21] M. J. Oliveira, M. C. Cramez, M. J. Oliveira, and M. C. Cramez, “ROTATIONAL MOLDING OF POLYOLEFINS : PROCESSING, MORPHOLOGY, AND PROPERTIES,” vol. 2348, 2007.
- [22] P. L. Ramkumar, S. D. Waigaonkar, and D. M. Kulkarni, “Effect of oven residence time on mechanical properties in rotomoulding of LLDPE,” *Sadhana - Acad. Proc. Eng. Sci.*, vol. 41, no. 5, pp. 571–582, 2016.
- [23] “A Guide to Rotational Molding,” *Lyondellbasell*, USA.
- [24] A. Raymond and D. Rodrigue, “Foams and wood composite foams produced by rotomolding,” *Cell. Polym.*, vol. 32, no. 4, pp. 199–212, 2013.
- [25] E. O. Cisneros-López, M. E. González-López, A. A. Pérez-Fonseca, R. González-Núñez, D. Rodrigue, and J. R. Robledo-Ortiz, “Effect of fiber content and surface treatment on the mechanical properties of natural fiber composites produced by rotomolding,” *Compos. Interfaces*, vol. 24, no. 1, pp. 35–53, 2017.
- [26] M. I. Baumer, J. L. Leite, and D. Becker, “Influence of calcium carbonate and slip agent addition on linear medium density polyethylene processed by rotational molding,” *Mater. Res.*, vol. 17, no. 1, pp. 130–137, 2014.
- [27] Z. Ortega, M. D. Monzón, A. N. Benítez, M. Kearns, M. McCourt, and P. R. Hornsby, “Banana and abaca fiber-reinforced plastic composites obtained by rotational molding process,” *Mater. Manuf. Process.*, vol. 28, no. 8, pp. 879–883, 2013.
- [28] E. M. Fernandes, V. M. Correlo, J. F. Mano, and R. L. Reis, “Polypropylene-based cork-polymer composites: Processing parameters and properties,” *Compos. Part B Eng.*, vol.

- 66, pp. 210–223, 2014.
- [29] C. Vilela, A. F. Sousa, C. S. R. Freire, A. J. D. Silvestre, and C. Pascoal Neto, “Novel sustainable composites prepared from cork residues and biopolymers,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 55, pp. 148–155, 2013.
- [30] L. Gil, “Capítulo 13 - Cortiça,” *Ciência e Eng. Mater. Construção*, ISTPress, 2012.
- [31] “APCOR – Floresta.” [Online]. Available: <http://www.apcor.pt/montado/floresta/>. [Accessed: 26-Aug-2019].
- [32] “Montado | Factos e curiosidades; Porquê a Cortiça? Amorim Cork Composites.” [Online]. Available: <https://amorimcorkcomposites.com/pt/porque-a-cortica/factos-e-curiosidades/o-montado/>. [Accessed: 26-Aug-2019].
- [33] “APCOR – Sobreiro.” [Online]. Available: <http://www.apcor.pt/montado/sobreiro/>. [Accessed: 21-Aug-2019].
- [34] “APCOR – Descortiçamento.” [Online]. Available: <http://www.apcor.pt/cortica/processo-de-transformacao/descorticamento/>. [Accessed: 26-Aug-2019].
- [35] “APCOR – Percurso Industrial.” [Online]. Available: <http://www.apcor.pt/cortica/processo-de-transformacao/percurso-industrial/>. [Accessed: 26-Aug-2019].
- [36] “Certificação internacional Systecode - Código Internacional das Práticas Rolheiras,” *Celiege. Eur. Cork Fed.*, 2011.
- [37] T. J. F. Fonseca and B. R. Parresol, “A new model for cork weight estimation in Northern Portugal with methodology for construction of confidence intervals,” *For. Ecol. Manage.*, vol. 152, pp. 131–139, 2001.
- [38] “APCOR – Social e Económica.” [Online]. Available: <http://www.apcor.pt/montado/sustentabilidade/sustentabilidade-social-e-economica/>. [Accessed: 28-Aug-2019].
- [39] “Localização do Montado, A Cortiça - Corticeira Amorim, Líder Mundial Setor Cortiça.” [Online]. Available: <https://www.amorim.com/a-cortica/localizacao-do-montado/>. [Accessed: 24-Jan-2019].
- [40] “APCOR – Estatísticas.” [Online]. Available: <http://www.apcor.pt/media-center/estatisticas/>. [Accessed: 28-Aug-2019].
- [41] “Anuário APCOR 2018.”
- [42] “APCOR – O que é?” [Online]. Available: <http://www.apcor.pt/cortica/o-que-e/>. [Accessed: 21-Aug-2019].

- [43] AMORIM, “Características, A Cortiça - Corticeira Amorim, Líder Mundial Setor Cortiça,” 2016. [Online]. Available: <https://www.amorim.com/a-cortica/caracteristicas/>. [Accessed: 24-Jan-2019].
- [44] H. Pereira, *Cork : Biology, Production and Uses*. Lisboa, Portugal: Elsevier B.V., 2007.
- [45] Corticeira Amorim, “A arte da cortiça,” Porto, Jul-2014.
- [46] M. Da Silva, M. Oleskovicz, and D. V. Coury, “Cork: properties, capabilities and applications,” *Control. y Autom.*, vol. 16, no. 3, pp. 345–358, 2005.
- [47] N. M. A. Cordeiro, “Fraccionamento da cortiça e caracterização dos seus componentes: estudo de possibilidades de valorização suberina,” p. 309, 1998.
- [48] R. Rowell, “The Rationale behind Cork Properties: A Review of Structure and Chemistry,” *Handb. Wood Chem. Wood Compos. Second Ed.*, vol. 10, no. 2005, pp. 7–8, 2012.
- [49] L. Gil, “Cork as a building material Technical Manual.”
- [50] H. Pereira and A. Velez Marques, “The effect of chemical treatments on the cellular structure of cork,” *IAWA J.*, vol. 9, no. 4, pp. 337–345, 1988.
- [51] Z. Anwar, M. Gulfraz, and M. Irshad, “Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: A brief review,” *J. Radiat. Res. Appl. Sci.*, vol. 7, no. 2, pp. 163–173, 2014.
- [52] A. Şen, A. V. Marques, J. Gominho, and H. Pereira, “Study of thermochemical treatments of cork in the 150-400°C range using colour analysis and FTIR spectroscopy,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 38, no. 1, pp. 132–138, 2012.
- [53] A. Şen, J. Van Den Bulcke, N. Defoirdt, J. Van Acker, and H. Pereira, “Thermal behaviour of cork and cork components,” *Thermochim. Acta*, vol. 582, pp. 94–100, 2014.
- [54] I. C. O. ILLUMINATION, “CIE 15: Technical Report: Colorimetry,” vol. 15, 2004.
- [55] M. Malheiro, “Quantificação da Cor,” *Univ. do Minho*, 2012.
- [56] “Defining and Communicating Color: The CIELAB System,” 2013.
- [57] “Análise térmica (TG-DSC/DTA).” [Online]. Available: <https://www.ipn.pt/laboratorio/LEDMAT/ensaio/2>. [Accessed: 15-Jul-2019].
- [58] M. F. M. Rosa, “Termogravimetric analysis of cork,” *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 7, pp. 1064–1065, 1988.
- [59] “D7334 -08: "Standard Practice for Surface Wettability of Coatings, Substrates and Pigments by Advancing Contact Angle Measurement." ASTM International, 2013.
- [60] “D2240- 15: "Standard Test Method for Rubber Property-Durometer Hardness." ASTM

- International, 2015.
- [61] “Ensaio de Dureza Shore D.” [Online]. Available: <https://www.ipn.pt/laboratorio/LEDMAT/ensaio/58>. [Accessed: 17-Jul-2019].
- [62] T. B. Comisso, C. Alberto, and S. De Lima, “Study of Rotational Molding Process of LLDPE : Effects on Morphology and Dimensional Stability,” vol. 23, pp. 97–107, 2013.
- [63] P. P. Corporation and N. York, “Thermal conductivities of polymers at various temperatures and pressures,” no. 3, pp. 564–566, 1974.
- [64] A. F. Anene, S. B. Fredriksen, K. A. Sætre, and L. A. Tokheim, “Experimental study of thermal and catalytic pyrolysis of plastic waste components,” *Sustain.*, vol. 10, no. 11, pp. 1–11, 2018.
- [65] H. Pereira, “The thermochemical degradation of cork,” vol. 269, pp. 259–269, 1992.
- [66] J. Gul *et al.*, “Thermal and mechanical characteristics of cork filled insulation for aerospace applications,” vol. 8011, 2013.
- [67] J. Abenojar, A. Q. Barbosa, Y. Ballesteros, J. C. Del Real, L. F. M. Da Silva, and M. A. Martínez, “Effect of surface treatments on natural cork: Surface energy, adhesion, and acoustic insulation,” *Wood Sci. Technol.*, vol. 48, no. 1, pp. 207–224, 2014.
- [68] A. Barbosa, J. Abenojar, J. Carlos, and D. Real, “Utilização de micro partículas de cortiça como material de reforço em adesivos estruturais frágeis,” *Ciência Tecnol. Mater.*, vol. 25, pp. 42–49, 2013.

Anexos

Anexo I – Ficha Técnica PEMD



ADVANCENE™ EM-3405-UVH

Medium Density Polyethylene Resin

Overview :

ADVANCENE™ EM-3405-UVH Medium Density Polyethylene (MDPE) Resin is a hexene copolymer with narrow molecular weight distribution and produced using UNIPOL™ PE Process Technology. This resin is intended for use in rotational molding applications such as chemical tanks, storage containers and general UV stabilized rotomolding applications.

Main Characteristics :

- Rotomolding.
- Narrow molecular weight distribution.

Physical	Nominal Value (SI)	Test Method
Density	0.934 g/cm ³	ASTM D792
Melt Index (190°C/2.16 kg)	5.0 g/10min	ASTM D1238, ISO 1133
Environmental Stress-Cracking Resistance		ASTM D1693 ¹
50°C, 100% Igepal, F50	>1000 hr	
Mechanical	Nominal Value (SI)	Test Method
Tensile Strength		
Yield	14.0 MPa	ASTM D638, ISO 527
Break	16.0 MPa	
Tensile Elongation		
Break	650 %	ASTM D638, ISO 527
Flexural Modulus – 1% Secant	428 MPa	ASTM D638, ISO 527
Thermal	Nominal Value (SI)	Test Method
Brittleness Temperature	< -100 °C	ASTM D746, ISO-974 (E)

Anexo II – Fichas Técnicas que compõem as matrizes poliméricas de PEBD/cortiça pré-extrudido

Lotrène® FD0274 LOW DENSITY POLYETHYLENE				FD0274	
DESCRIPTION					
Lotrène® F0274 is mainly recommended for the extrusion of thin film for light and medium duty applications. It contains both slip agent and anti blocking additives.					
PROPERTIES					
The suitable molecular structure of Lotrène® F0274 makes it possible to produce very thin, clear and glossy films.					
Lotrène® F0274 gives films of especially good dimensional stability with easy sealing no matter what type of machine is used.					
POLYMER PROPERTIES	VALUE	UNIT	TEST METHOD		
Melt Flow Index	2.4	g/10 min.	ASTM D-1238		
Density @ 23 °C	0.923	g/cm³	ASTM D-1505		
Crystalline Melting Point	111	°C	ASTM E-794		
Vicat Softening Point	94	°C	ASTM D-1525		
FILM PROPERTIES	VALUE	UNIT	TEST METHOD		
Tensile Strength @ Yield MD/TD	14/11	MPa	ASTM D-882		
Tensile Strength @ Break MD/TD	22/21	MPa	ASTM D-882		
Elongation @ Break MD/TD	470/570	%	ASTM D-882		
Impact Strength, F 50	110	G	ASTM D-1709		
Coefficient of Friction	0.10	-	ASTM D-1894		
Haze	6.5	%	ASTM D-1003		
Gloss (@ 45 °)	75	GU	ASTM D-2457		
Clarity	85	%	ASTM D-1746		
(The above properties are measured on a blown film of 50 µ, @ 2.5 BUR)					



versalis

www.versalis.eni.com
info.polyethylene@versalis.eni.com

Technical Data Sheet

RIBLENE®

LDPE

MV 10 R

Low density polyethylene

Riblene MV 10 R is a low density polyethylene resin having an excellent fluidity (LDPE).

Parts made by Riblene MV 10 R are highly flexible.

Main Application

Riblene MV 10 R is ideal for injection moulding applications. Riblene MV 10 R is recommended for low thickness and very complex articles requiring a short production cycle and for basterbatches.

Main Properties

Resin Properties	Value	Unit	Test Method
Melt Flow Rate (190 °C/2.16 kg)	65	g/10min	ISO 1133
Melt Flow Rate (190 °C/5 kg)	-	g/10min	ISO 1133
Melt Flow Rate (190 °C/21.6 kg)	-	g/10min	ISO 1133
Density	0.917	g/cm3	ISO 1183
Melting point	104	°C	Metodo interno
Brittleness temperature	< 0	°C	ASTM D 746
Vicat softening point (1 kg)	82	°C	ISO 306/A

Mechanical Properties *	Value	Unit	Test Method
Tensile stress at yield	9	MPa	ISO 527
Tensile stress at break	-	MPa	ISO 527
Tensile strain at yeal	-	%	ISO 527
Elongation at brek	-	%	ISO 527
Flexural modulus	110	MPa	ISO 178
Hardness Shore D	43	-	ISO 868 A
Falling Weight:	-	J/mm	ISO 6603-2
Izod impact strength, notched	-	J/m	ISO 180/A
Environmental Stress Cracking Resistance (ESCR)	-	h	ASTM 1693/B

(*) Values are referred to injection moulded specimens. Actual properties are typical and may vary depending upon operating conditions.
R= Made in Ferrara (Italy)

Riblene® is a registered trademark of versalis

This document is constituted of 2 pages

Pag 1/2

November 2014

Anexo III – Ficha Técnica PEBD

Technical data sheet

Chemicals



LDPE REPSOL ALCUDIA 2322M

The grade REPSOL ALCUDIA 2322M is a low density polyethylene grade of high fluidity intended for those injection moulding applications in which toughness and good flow properties are required. Its formulation does not contain additives.

Applications

- Industrial parts and components.
- Caps and closures.
- Toys.

Recommended melt temperature range from 180 to 230°C. Processing conditions should be optimised for each production line.

PROPERTIES	VALUE	UNIT	TEST METHOD
General			
Melt Flow Rate (190 °C; 2.16 kg)	22	g/10 min	ISO 1133
Density	923	kg/m ³	ISO 1183
Mechanical			
Flexural Modulus	150	MPa	ISO 178
Tensile strength at break	9	MPa	ISO 527-2
Tensile strain at break	375	%	ISO 527-2
Others			
Vicat Softening Temperature (10 N)	80	°C	ISO 306
Shore Hardness	47	D Scale	ISO 868

The grade REPSOL ALCUDIA 2322M complies with the European Directives regarding materials intended for contact with foodstuffs. The product mentioned herein is not intended to be used for medical, pharmaceutical or healthcare applications and we do not support their use for such applications. For further information, please contact our Technical Service and Development Laboratory or our Customer Care Service.

Storage

The grade REPSOL ALCUDIA 2322M should be stored in a dry atmosphere, on a paved, drained and not flooded area, at temperatures under 50°C and protected from UV radiation. Storage under inappropriate conditions could initiate degradation processes or undesired migration of additives included in its formulation which may have a negative influence on the processability and properties of the transformed product.

Anexo IV – Ficha técnica cortiça MF8

PRODUCT SPECIFICATION


MF 8

Binder

Natural Cork Granule

TEST METHOD	PROPERTY	UNIT	VALUE
ISO 2031	Bulk Density	Kg/m3	75 – 95
ISO 2190	Moisture Content	Optional, according to contract terms	
ISO 2030	Size analysis by mechanical sieving	ASTM Sieves	% Retention
		(mesh)	(mm)
		60	0,250
		70	0,212
		100	0,150
		140	0,106
		230	0,063
		Under	

PDA 1030/6



AMORIM

AMORIM CORK COMPOSITES

Anexo V – Repetibilidade da produção de peças PEMD/10% cortiça

185 °C 195 °C 205 °C 215 °C 225 °C 235 °C



Figura 69. Peças de PEMD/10% cortiça obtidas por moldação rotacional

Anexo VI – Gráficos do processamento das peças PEMD virgem e PEMD/cortiça

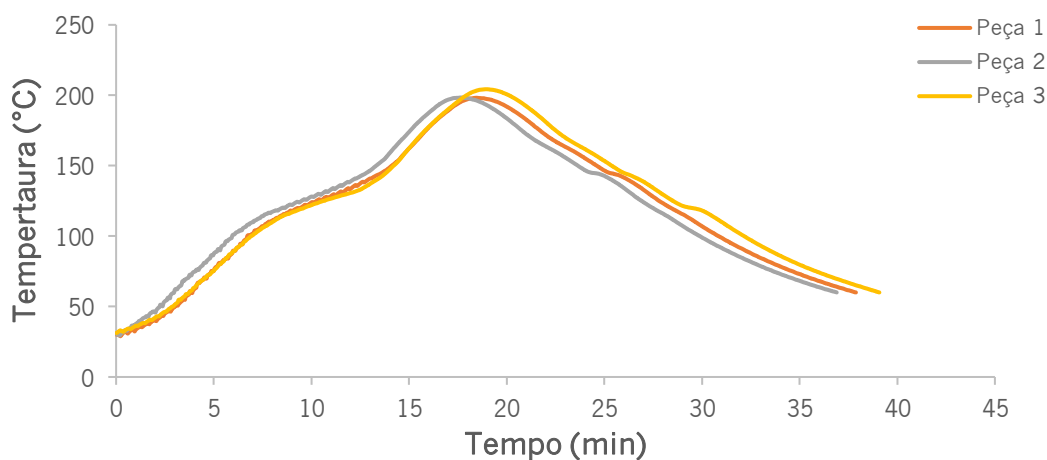


Figura 70. Monitorização do ciclo de processamento das peças de PEMD virgem processadas com um PIAT=185°C

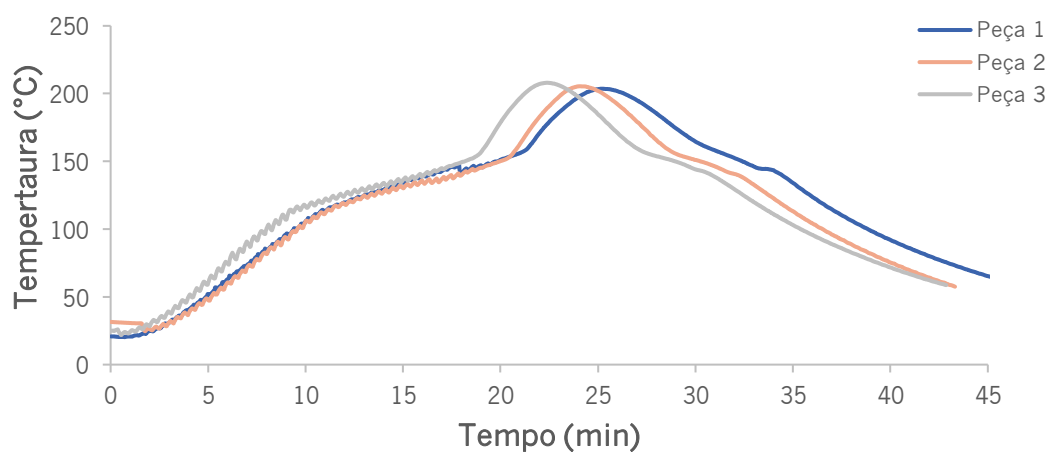


Figura 71. Monitorização do ciclo de processamento das peças de PEMD/10% cortiça processadas com um PIAT=185°C

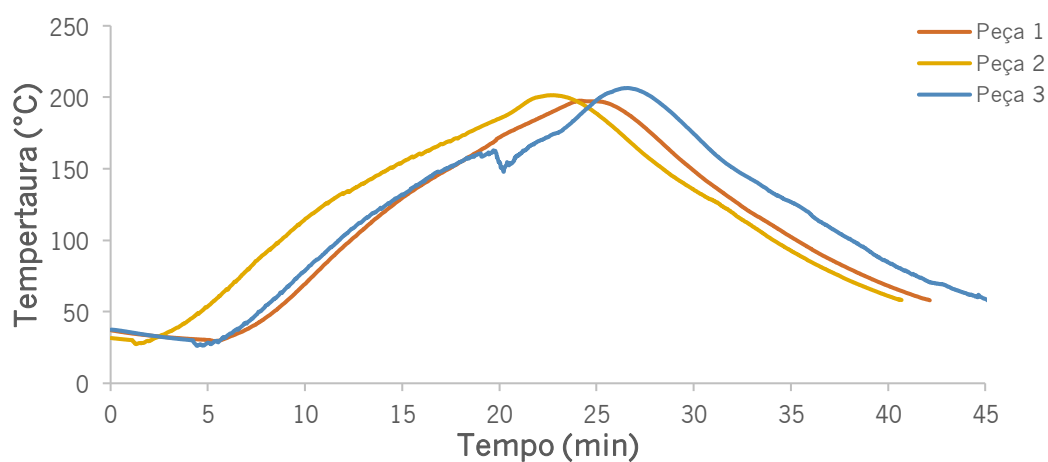


Figura 72. Monitorização do ciclo de processamento das peças de PEMD/10% cortiça processadas com um PIAT=195°C

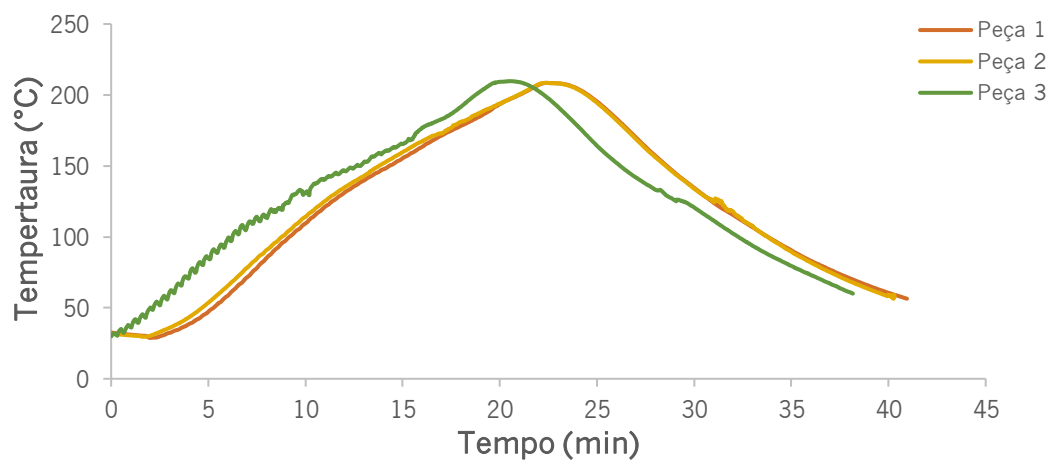


Figura 73. Monitorização do ciclo de processamento das peças de PEMD/10% cortiça processadas com um PIAT=205°C

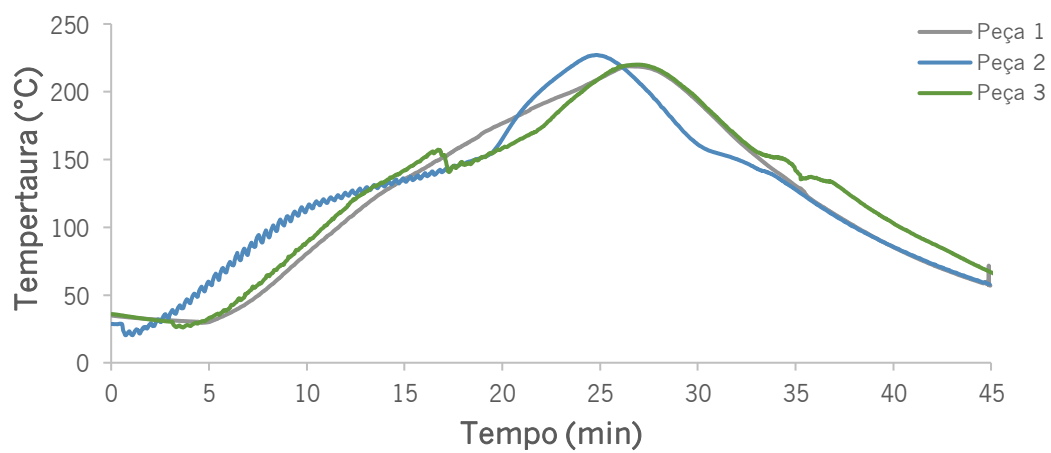


Figura 74. Monitorização do ciclo de processamento das peças de PEMD/10% cortiça processadas com um PIAT=215°C

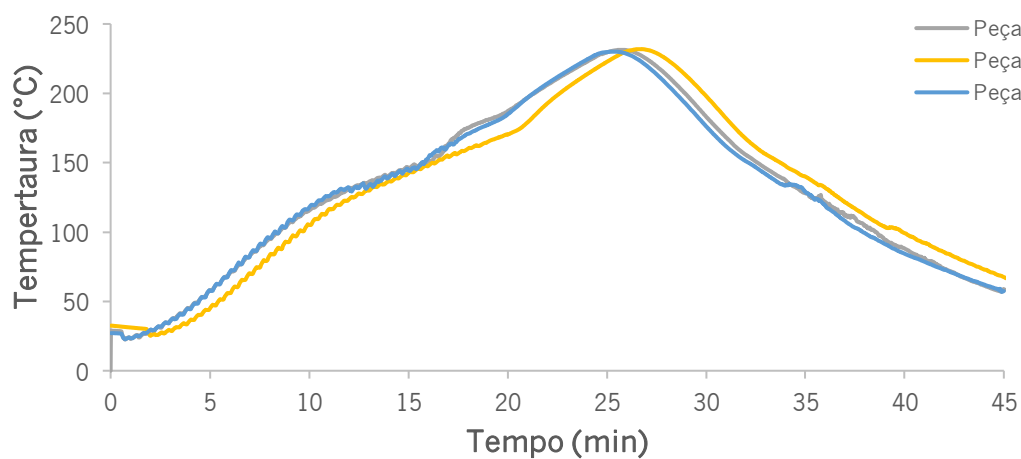


Figura 75. Monitorização do ciclo de processamento das peças de PEMD/10% cortiça processadas com um PIAT=225°C

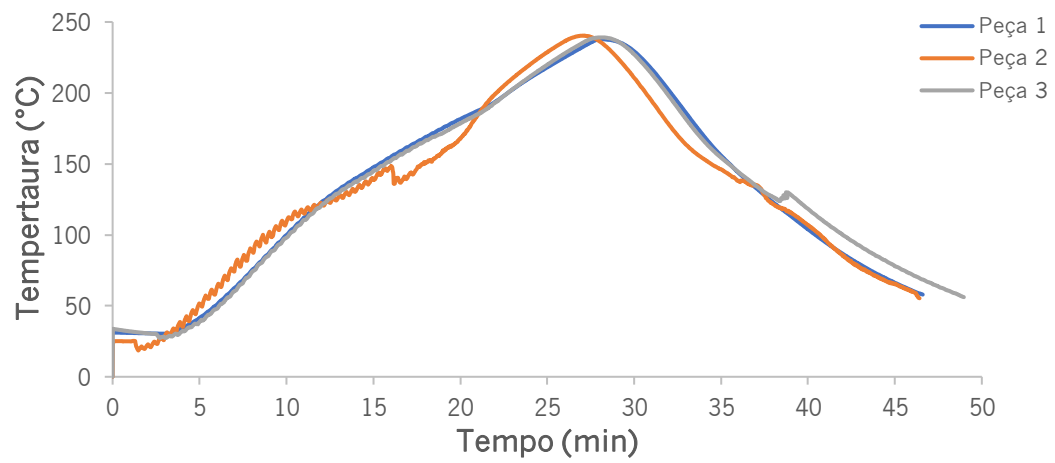


Figura 76. Monitorização do ciclo de processamento das peças de PEMD/10% cortiça processadas com um PIAT=235°C

Anexo VII – Gráficos do processamento das peças PEBD virgem, PEBD/cortiça pré-extrudido e por mistura a seco

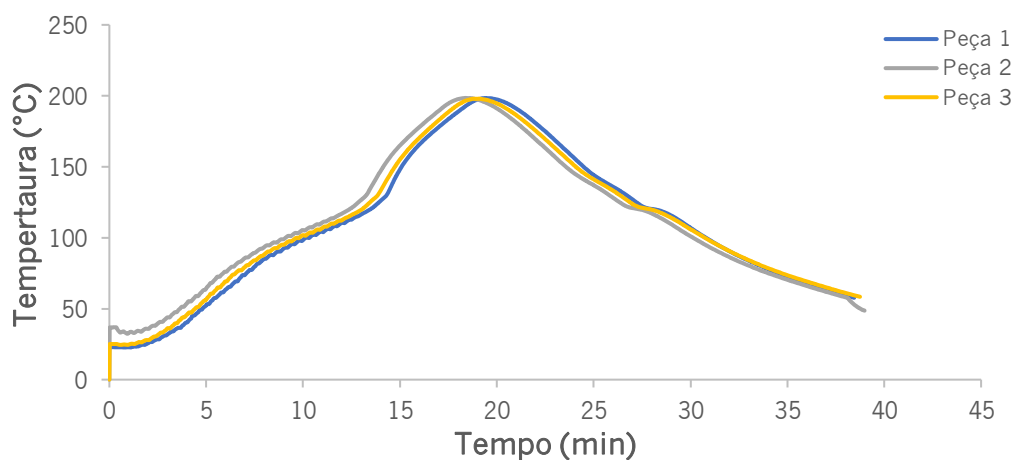


Figura 77. Monitorização do ciclo de processamento das peças de PEBD virgem processadas com um PIAT=185°C

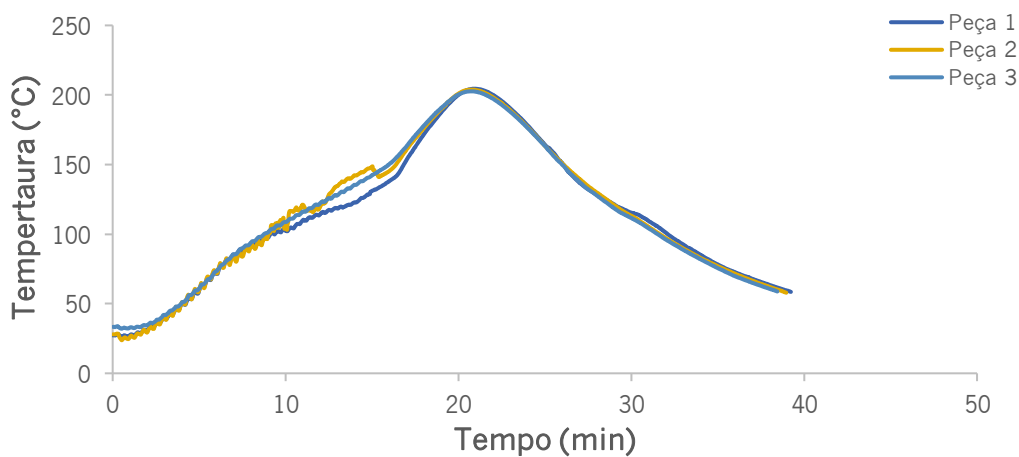


Figura 78. Monitorização do ciclo de processamento das peças de PEBD/10% cortiça processadas com um PIAT=185°C

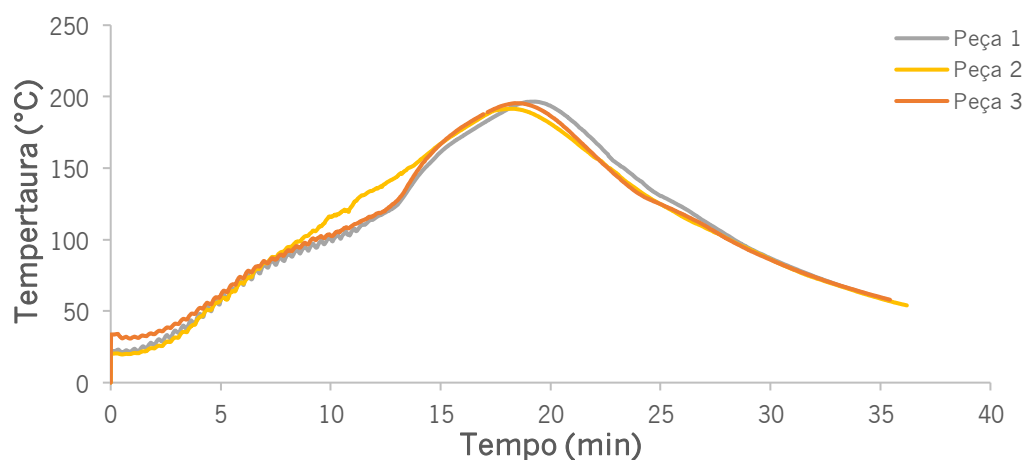


Figura 79. Monitorização do ciclo de processamento das peças de PEBD/cortiça extrudido processadas com um PIAT=185°C

Anexo VIII – Resultados da medição de cor e da luminosidade

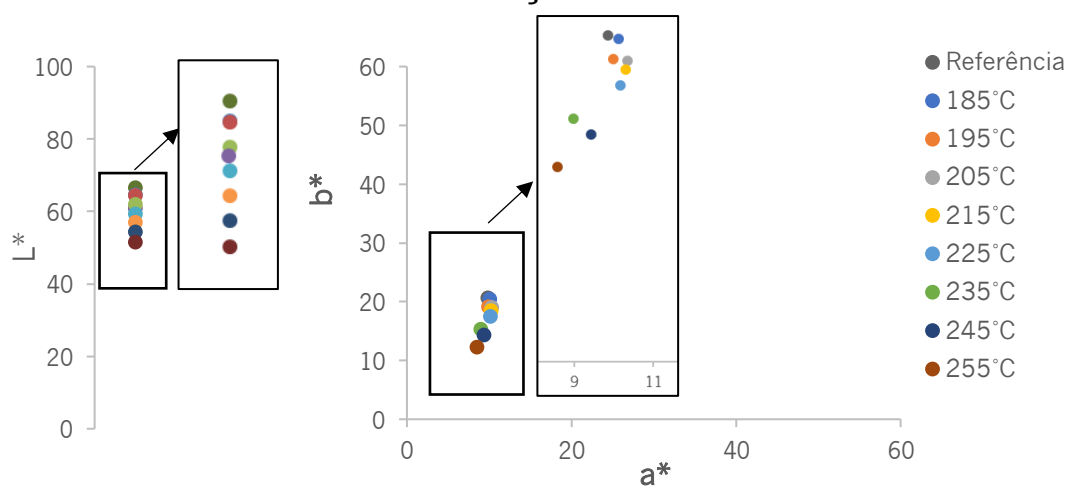


Figura 80. Gráficos das coordenadas Lab para amostras aquecidas 20 min na estufa

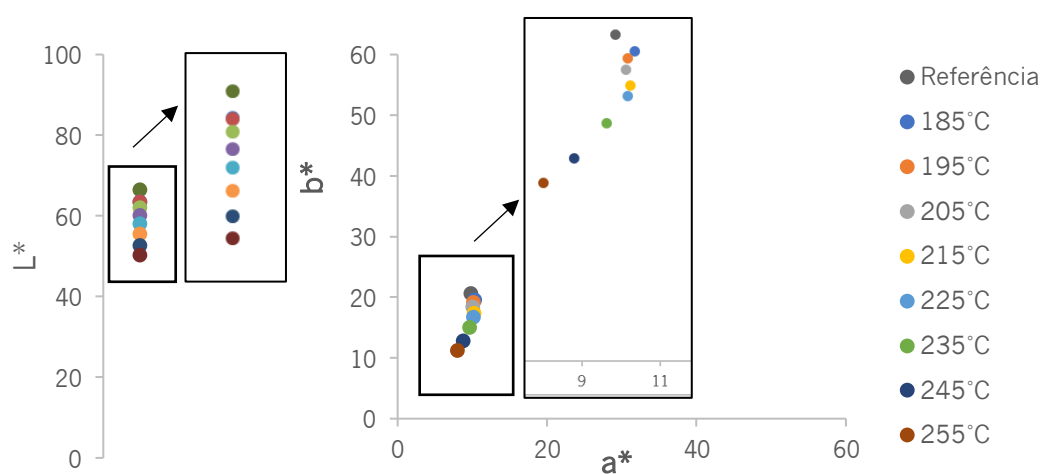


Figura 81. Gráficos das coordenadas Lab para amostras aquecidas 30 min na estufa

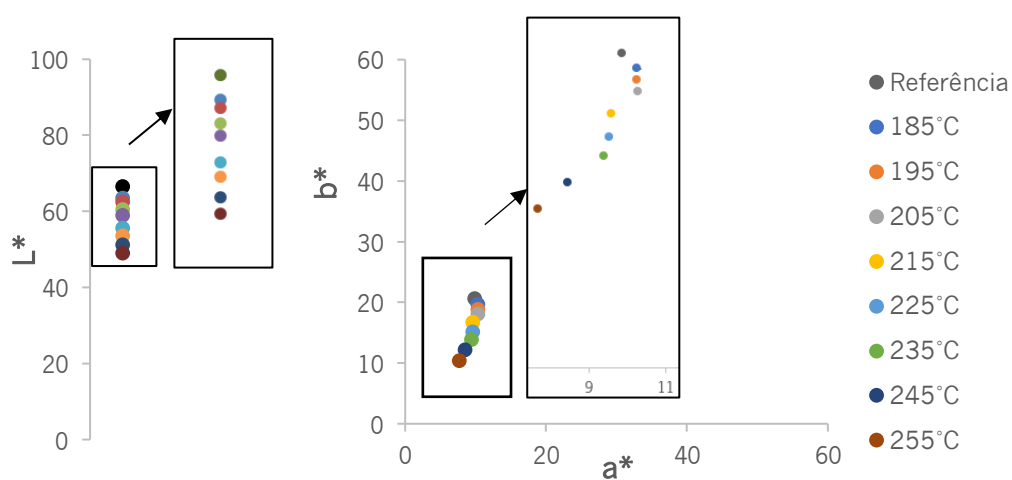


Figura 82. Gráficos das coordenadas Lab para amostras aquecidas 40 min na estufa

Anexo IX – Resultados de TGA

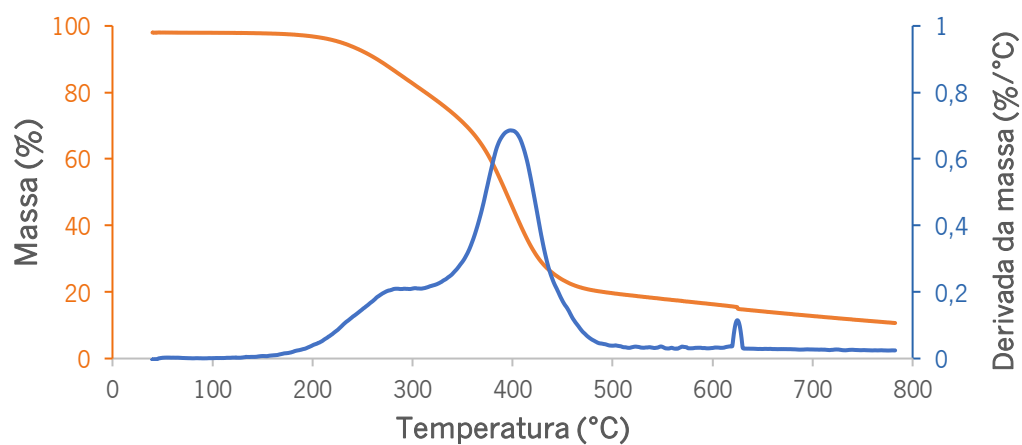


Figura 83. Curva de TGA e respetiva derivada de cortiça em atmosfera inerte

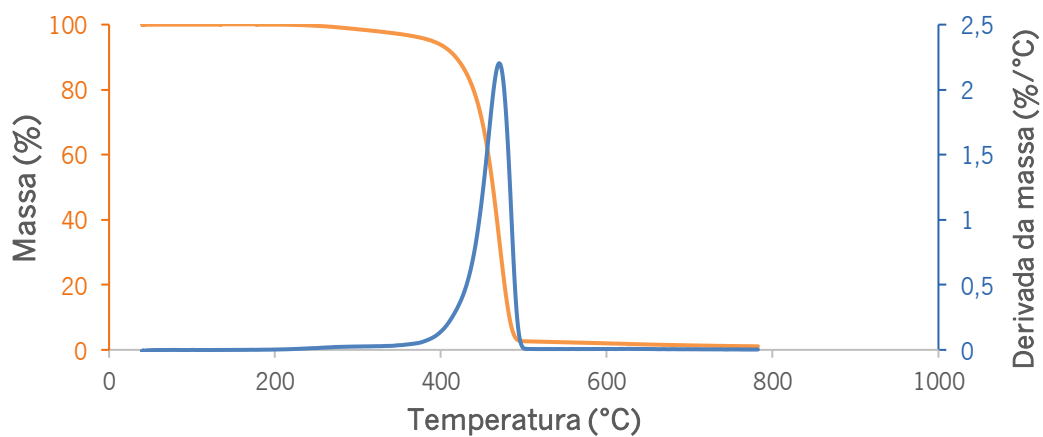


Figura 84. Curva de TGA e respetiva derivada de PEBD/cortiça pré-extrudido em atmosfera inerte

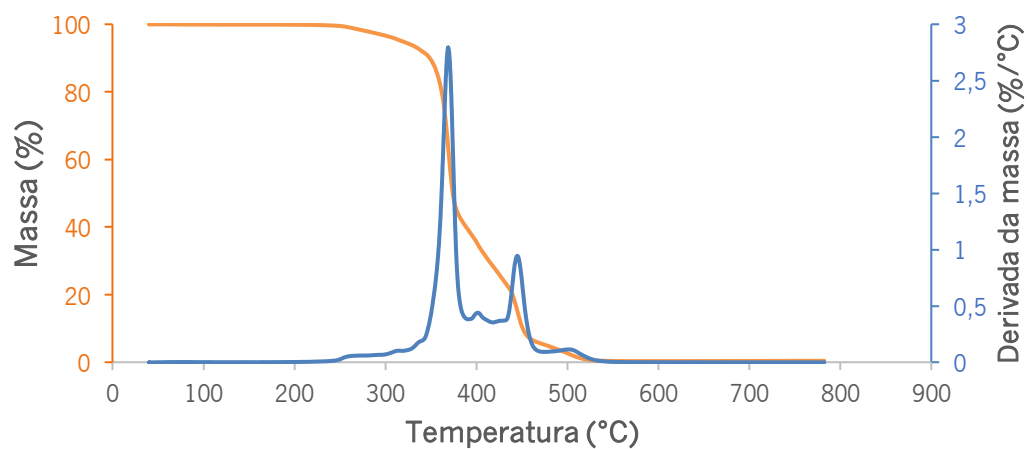


Figura 85. Curva de TGA e respetiva derivada de PEBD/cortiça pré-extrudido em atmosfera oxidativa

Anexo X – Curvas de FTIR

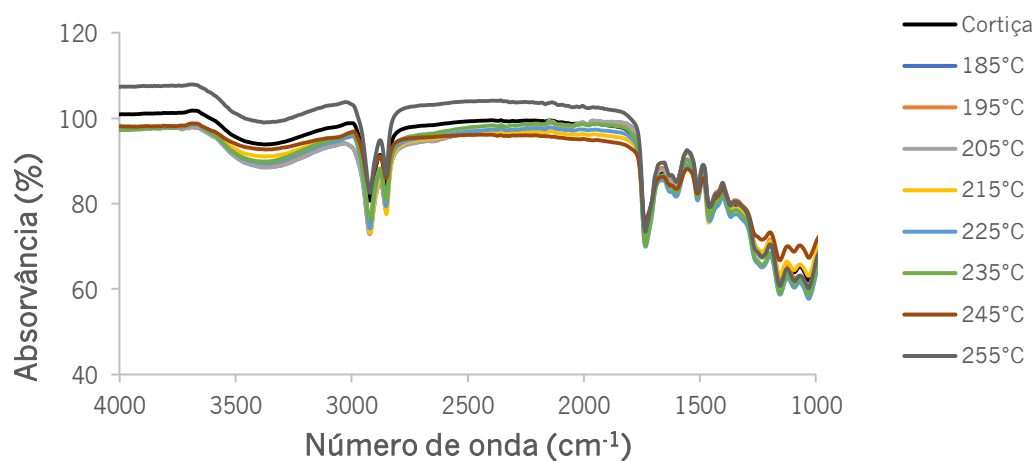


Figura 86. Curvas de FTIR para amostras aquecidas 20 min na estufa

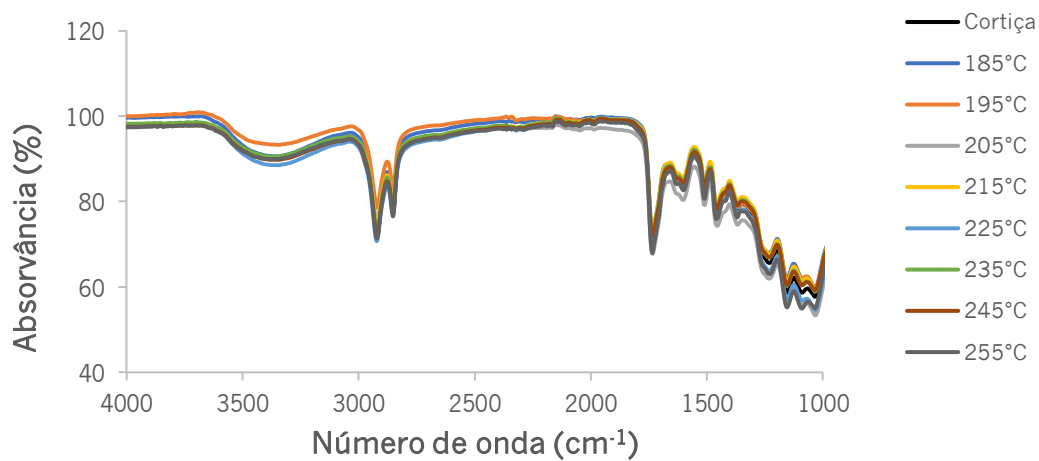


Figura 87. Curvas de FTIR para amostras aquecidas 30 min na estufa

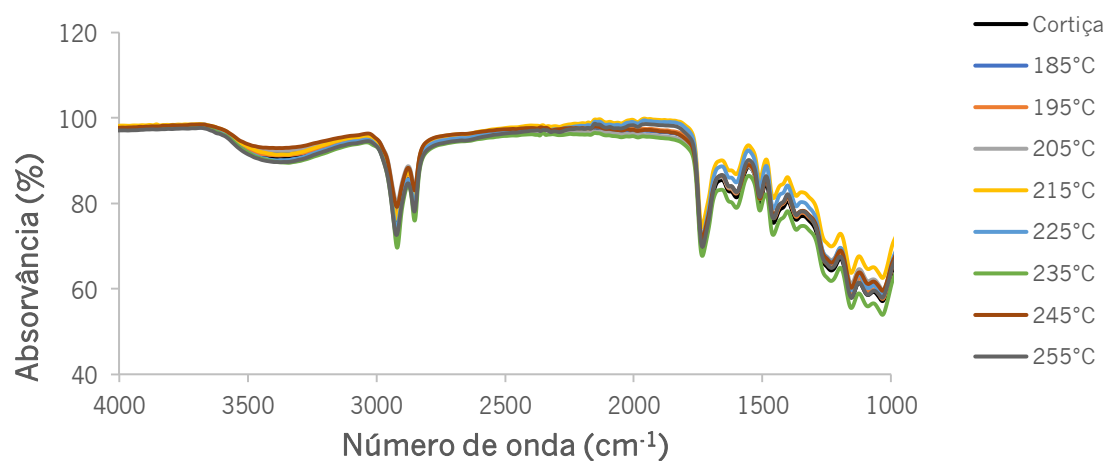


Figura 88. Curvas de FTIR para amostras aquecidas 40 min na estufa

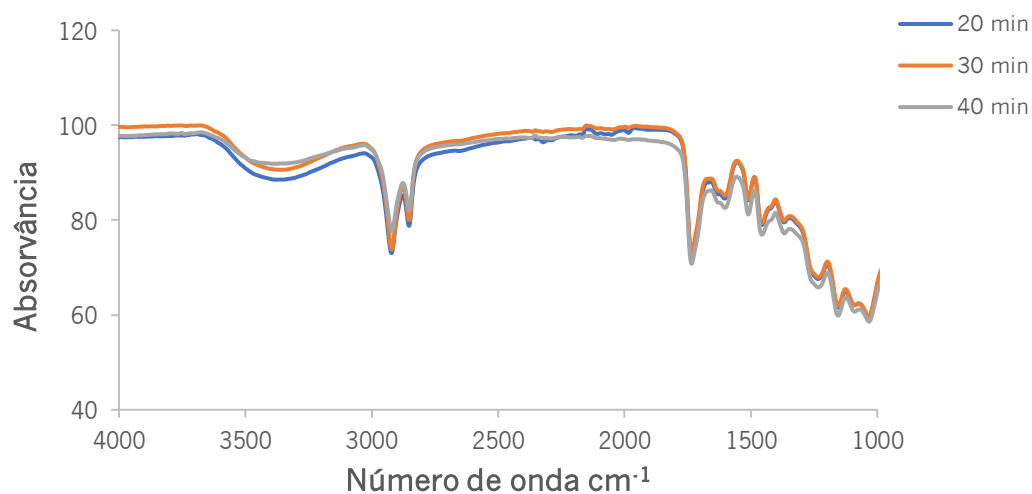


Figura 89. Curvas de FTIR para amostras aquecidas estufa a uma temperatura de 185 °C

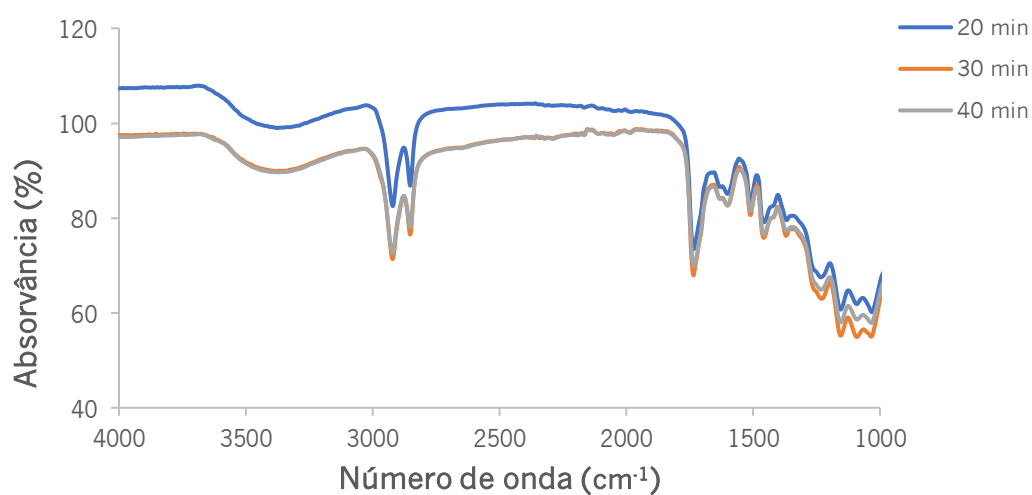


Figura 90. Curvas de FTIR para amostras aquecidas estufa a uma temperatura de 255 °C

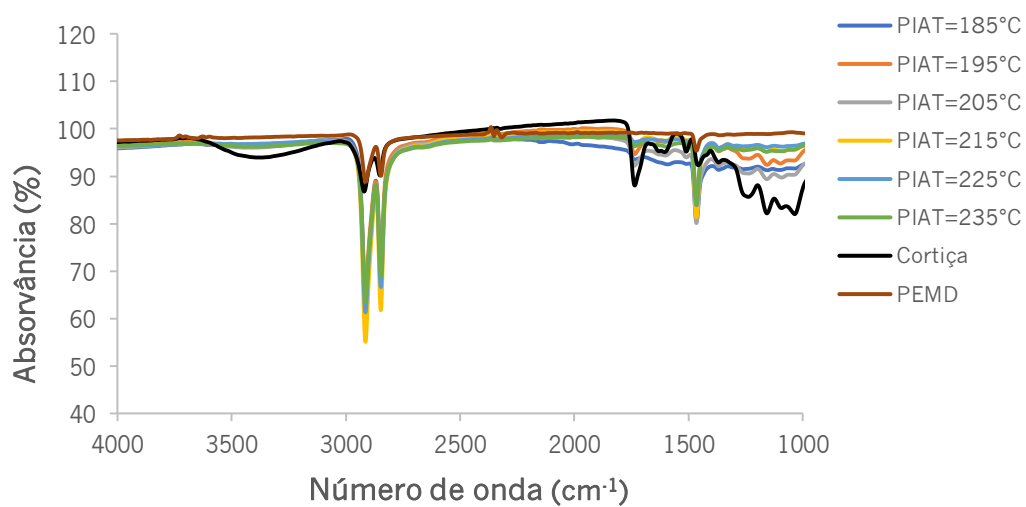


Figura 91. Curvas de FTIR das peças de PEMD/10% cortiça comparativamente com os pós de cortiça e PEMD virgem

Anexo XI – Medições da massa volúmica

Tabela 27. Medições da massa volúmica das peças de PEMD virgem e PEMD/10% cortiça

Amostra	PIAT [°C]	Massa volúmica					Média	Desvio- padrão
PEMD virgem	185	0,9252	0,9231	0,9252	0,8225	0,9240	0,9244	0,0010
PEMD/10% cortiça	185	0,9185	0,9104	0,9159	0,9039	0,8961	0,9089	0,0091
	195	0,9176	0,9028	0,9151	0,9176	0,9243	0,9133	0,0071
	205	0,8935	0,8683	0,9217	0,8818	0,8856	0,8870	0,0060
	215	0,9052	0,8605	0,8780	0,8485	0,8922	0,8851	0,0192
	225	0,8932	0,8932	0,8932	0,8932	0,8932	0,8968	0,0151
	235	0,8953	0,8953	0,8953	0,8953	0,8953	0,8891	0,0123

Tabela 28. Medições da massa volúmica das peças de PEBD virgem, de PEBD/cortiça pré-extrudido e por mistura a seco

Amostra	Massa volúmica					Média	Desvio- padrão
PEBD virgem	0,9089	0,9110	0,9093	0,9111	0,9074	0,9095	0,0016
PEBD/10% cortiça	0,9159	0,8875	0,9009	0,8771	0,8828	0,8870	0,0101
PEBD/cortiça pré- extrudido	0,8681	0,8716	0,8693	0,8705	0,8698	0,8698	0,0013

Tabela 29. Medições da massa volúmica das peças bicamada

Amostra	Massa volúmica					Média	Desvio- padrão
1ªcamada[g] + 2ªcamada[g]							
50+50	0,9116	0,9149	1,0778	0,9145	0,9065	0,9119	0,0039
50+75	0,9129	0,9155	0,9098	0,9107	0,9090	0,9116	0,0027
50+100	0,9193	0,9212	0,9181	0,9232	0,9218	0,9207	0,0021
50+150	0,9242	0,9233	0,9243	0,9245	0,9240	0,9240	0,0004
75+50	0,8836	0,8847	0,8776	0,8801	0,8791	0,8811	0,0030
75+75	0,8900	0,8846	0,8780	0,8964	0,867	0,8832	0,0113
75+100	0,8899	0,8877	0,8967	0,8962	0,9110	0,8964	0,0091
75+150	0,9203	0,9218	0,9218	0,9223	0,9226	0,9218	0,0009
100+50	0,9037	1,1067	0,9021	0,8989	0,8901	0,8988	0,0061
100+75	0,9058	0,9153	0,9138	0,9101	0,9054	0,9101	0,0045
100+100	0,9086	0,9095	0,9003	0,9018	0,9137	0,9068	0,0056
100+150	0,9252	0,9251	0,9245	0,9245	0,9182	0,9236	0,0030

Anexo XII – Medições dos ângulos de contacto

Tabela 30. Resultados das medições dos ângulos de contacto entre uma gota de água e a superfície de uma peça de PEMD/10% cortiça

	PIAT [°C]													
	PEMD virgem		185		195		205		215		225		235	
θ	[L]	[R]	[L]	[R]	[L]	[R]	[L]	[R]	[L]	[R]	[L]	[R]	[L]	[R]
	71,8	71,6	122,6	122,6	106,9	106,6	132,7	132,7	113,4	111,7	98,0	97,4	107,9	105,8
	91,1	89,3	121,2	120,9	106,4	105,8	107,8	108,6	104,1	102,3	105,7	107,1	109,4	107,6
	77,1	78,1	120,8	121,3	116,9	118,4	120,2	119,7	104,5	105,9	107,1	107,1	123,5	123,5
	94	93,4	117,6	117,1	104,9	104,2	124,1	124,4	122,9	123,3	112,2	112,8	106,1	107,4
	82,6	82,5	125,0	124,1	102,3	101,6	113,3	110,1	114,1	114,0	110,4	107,2	113,3	113,3
	94,3	93,8	117,6	117,4	122,6	122,4	116,9	117,8	111,2	111,2	124,2	124,2	99,5	99,0
	88,7	88,6	118,1	116,6	116,4	115,3	95,2	94,2	117,6	116,3	125,9	126,6	97,8	98,3
	92,6	92,3	119,6	119,3	100,9	99,0	101,3	101,2	111,1	110,5	120,6	120,7	104,4	106,0
	87,2	86,4	118,2	117,1	121,1	121,8	106,3	106,4	120,7	120,3	112,0	112,5	109,5	108,8
	82,9	81,8	121,0	121,9	120,0	120,4	115,7	115,6	118,2	118,4	114,9	115,9	102,0	102,6
	83,2	83,4	114,4	114,6	120,8	120,9	116,9	117,3	114,7	115,3	120,0	117,9	106,1	108,6
	92,7	90,1	117,2	116,9	120,3	120,9	111,1	111,2	115,5	118,0	115,2	116,0	104,6	105,4
	79,7	79,2	119,2	118,4	119,5	120,4	117,2	115,6	118,3	118,2	115,0	113,4	116,4	116,3
	87,1	87,2	115,4	115,2	118,8	118,3	118,5	118,9	117,8	117,4	114,0	114,8	122,0	122,4
	93,6	94,3	121,3	119,9	119,4	116,9	113,3	113,3	120,9	121,9	115,2	112,9	116,1	116,5
	89	90,5	114,3	115,6	118,8	117,0	117,6	117,8	116,1	116,5	114,9	113,2	109,2	109,1
	74,4	74,5	114,7	114,7	121,0	121,3	114,7	114,7	115,7	115,1	116,9	117,5	110,4	109,2
	83,3	82,7	118,3	114,6	121,6	121,8	116,7	114,7	120,4	120,0	109,1	111,9	112,8	111,6
	78,4	77,6	120,4	119,9	119,1	118,1	118,7	119,3	122,3	122,3	116,7	115,7	106,1	108,2
Média	71,8	71,6	118,8	118,3	115,7	115,3	114,6	114,4	115,8	115,7	114,1	113,9	109,3	109,5
Desvio-padrão	91,1	89,3	2,8	2,8	7,1	7,5	7,9	8,1	5,1	5,4	6,3	6,4	6,7	6,5

Anexo XIII – Resultados do teste ao impacto por queda de dardo

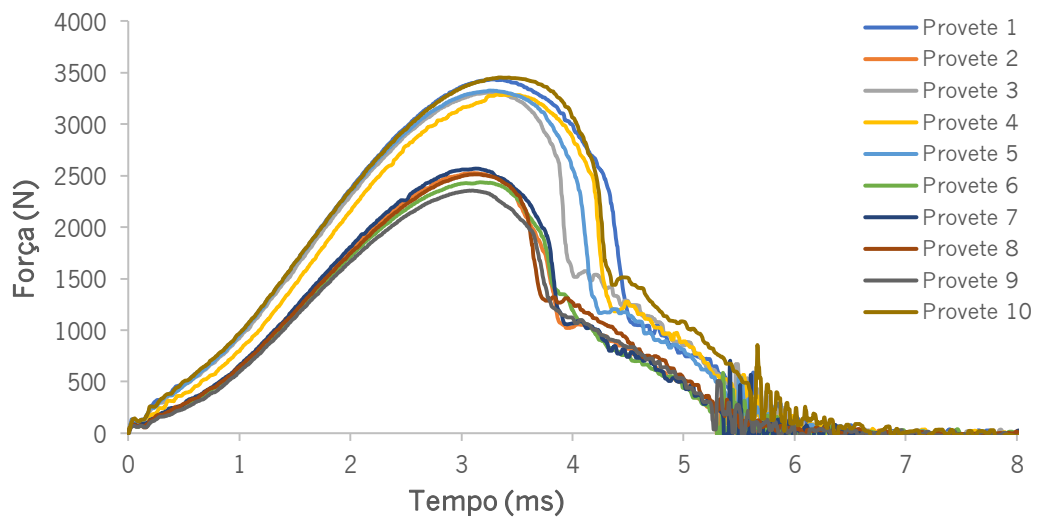


Figura 92. Gráficos força-tempo das peças de PEMD virgem processadas com um PIAT=185° C

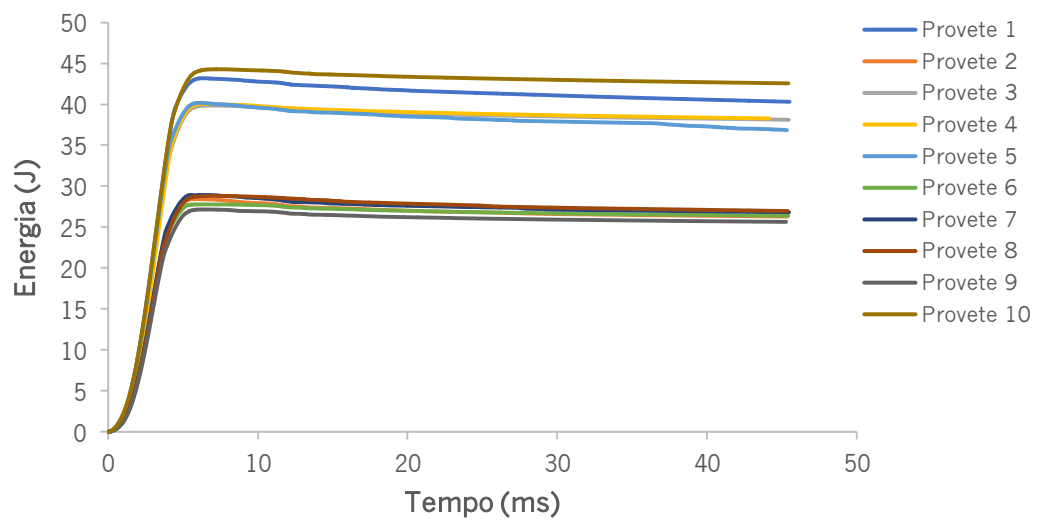


Figura 93. Gráficos energia-tempo das peças de PEMD virgem processadas com um PIAT=185° C

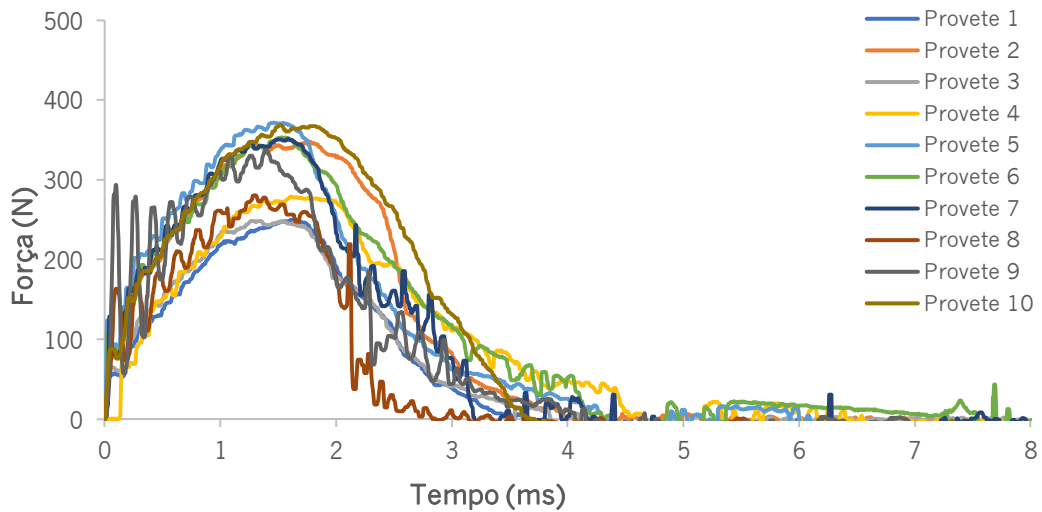


Figura 94. Gráficos força-tempo da peças de PEMD/cortiça processadas com um PIAT=185° C

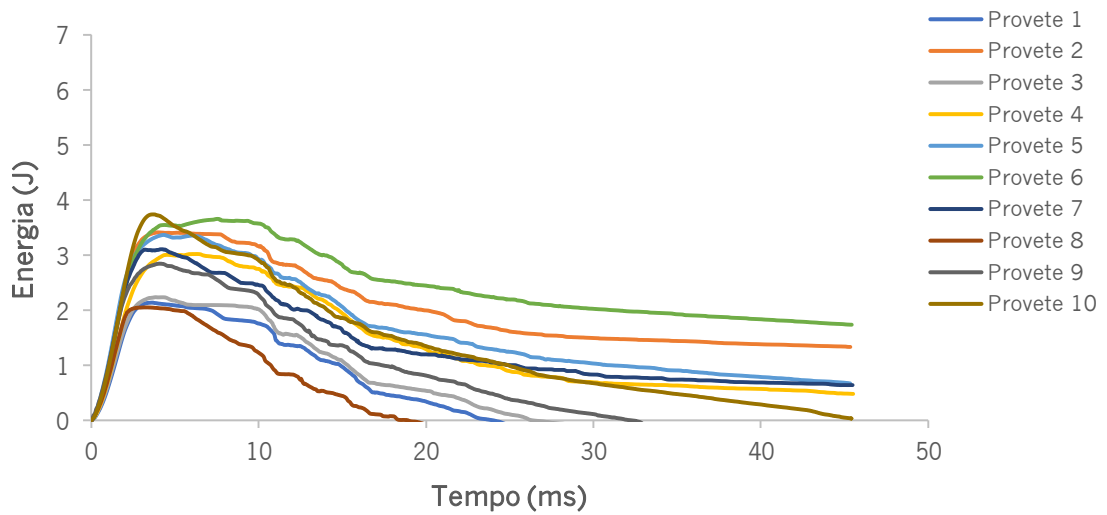


Figura 95. Gráficos energia-tempo da peças de PEMD/cortiça processadas com um PIAT=185° C

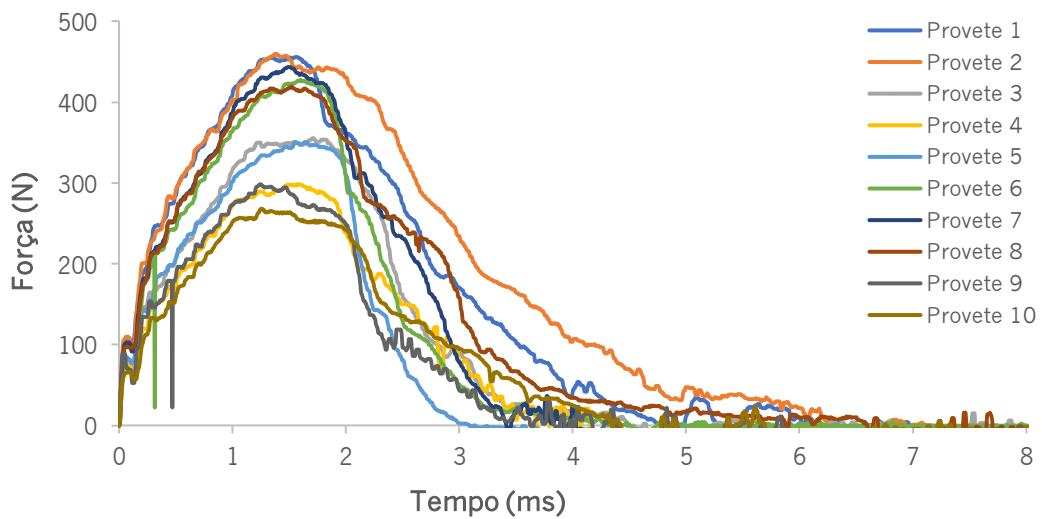


Figura 96. Gráficos força-tempo da peças de PEMD/cortiça processadas com um PIAT=195° C

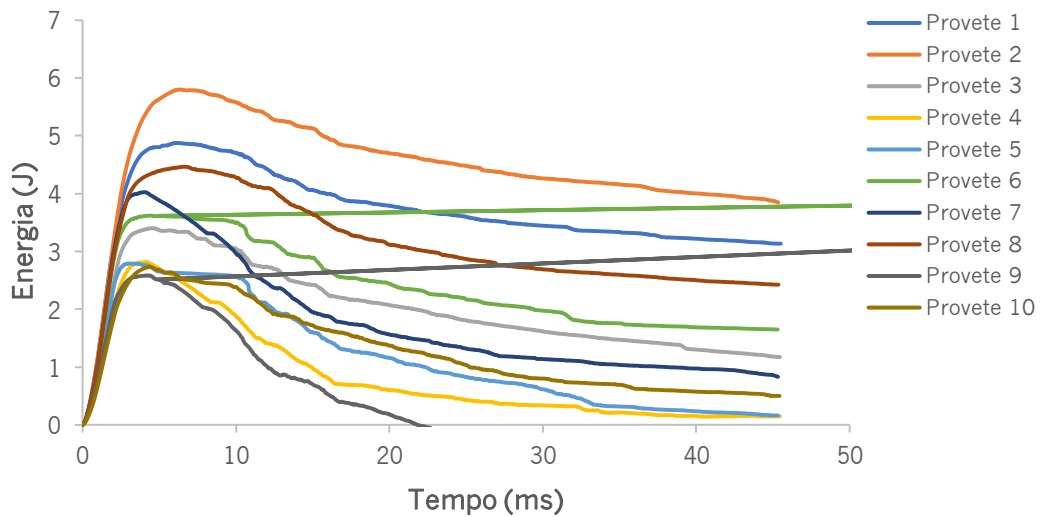


Figura 97. Gráficos energia-tempo da peças de PEMD/cortiça processadas com um PIAT=195°C

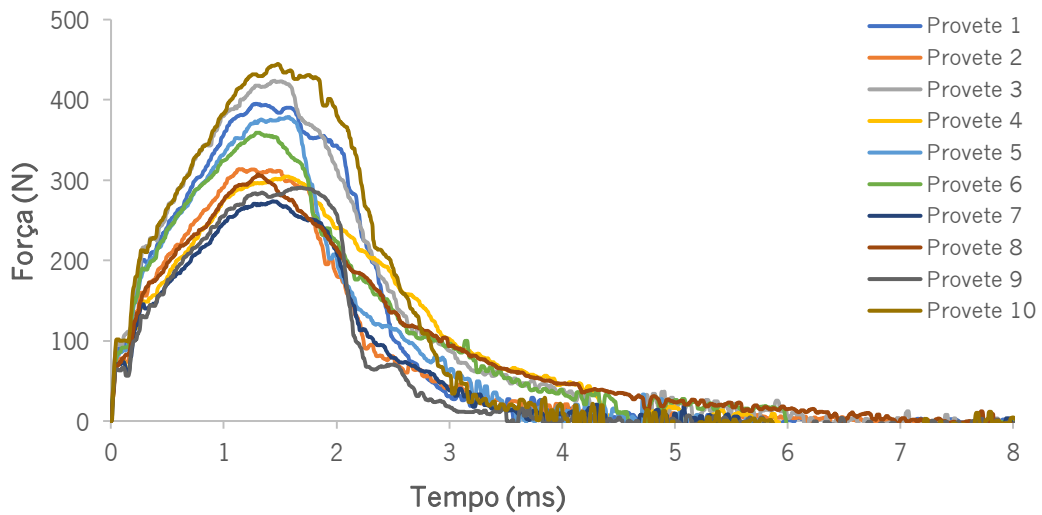


Figura 98. Gráficos força-tempo da peças de PEMD/cortiça processadas com um PIAT=205°C

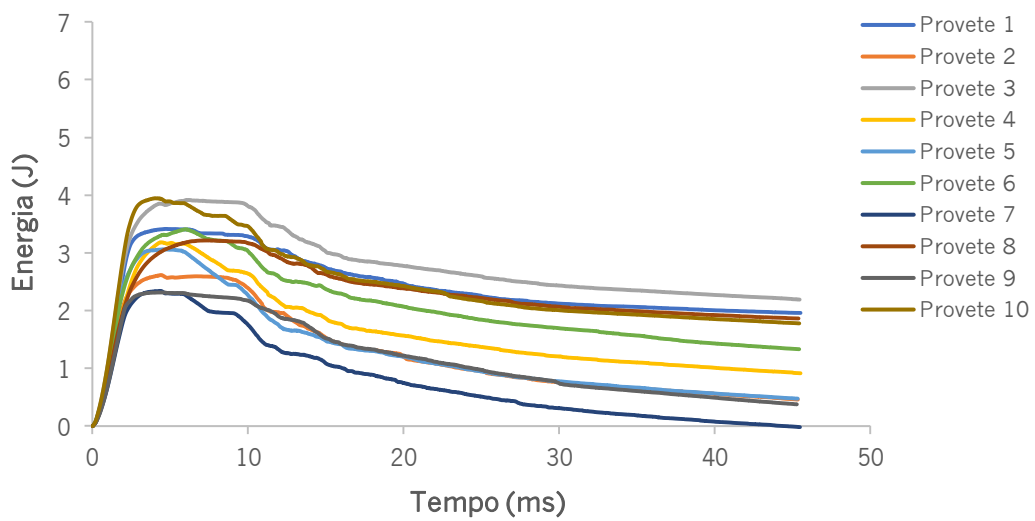


Figura 99. Gráficos energia-tempo da peças de PEMD/cortiça processadas com um PIAT=205°C

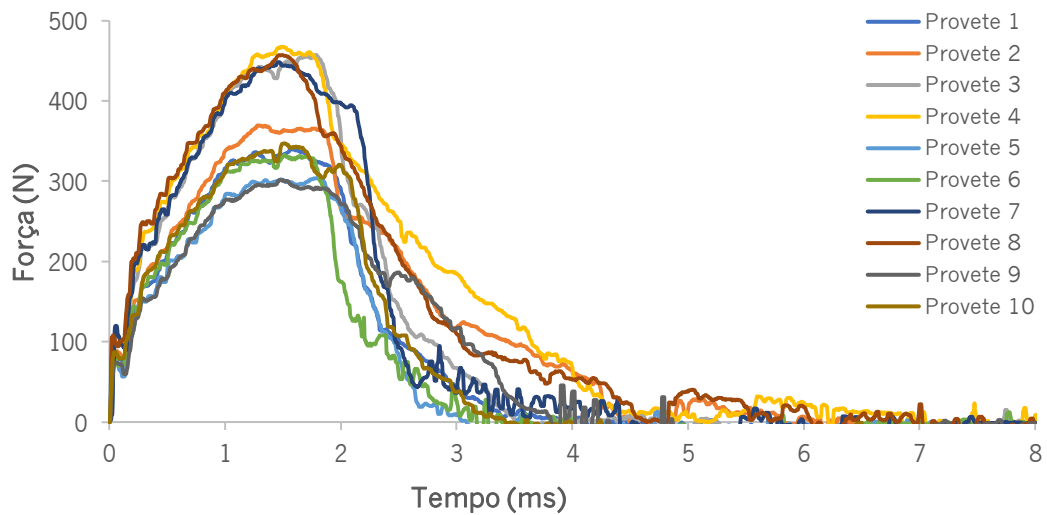


Figura 100. Gráficos força-tempo da peças de PEMD/cortiça processadas com um PIAT=215°C

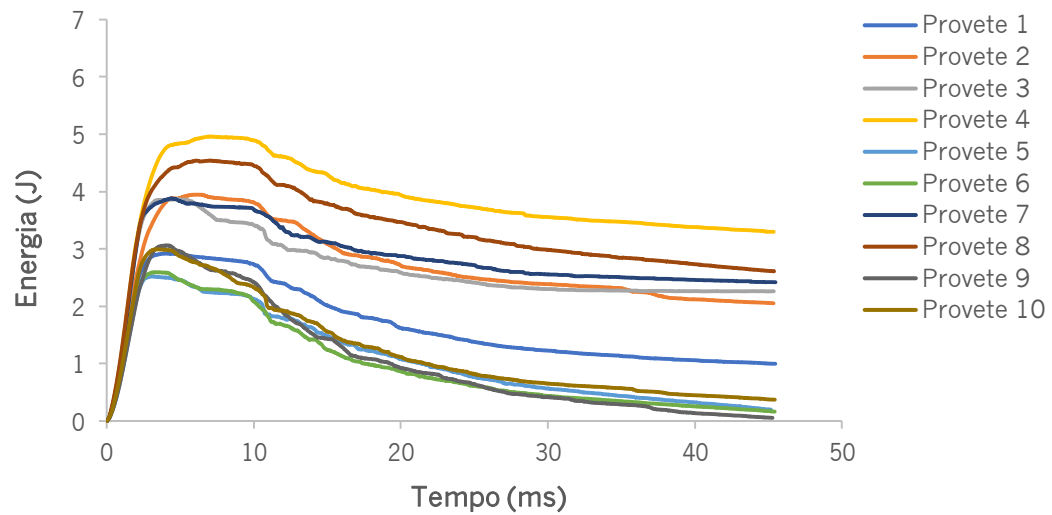


Figura 101. Gráficos energia-tempo da peças de PEMD/cortiça processadas com um PIAT=215°C

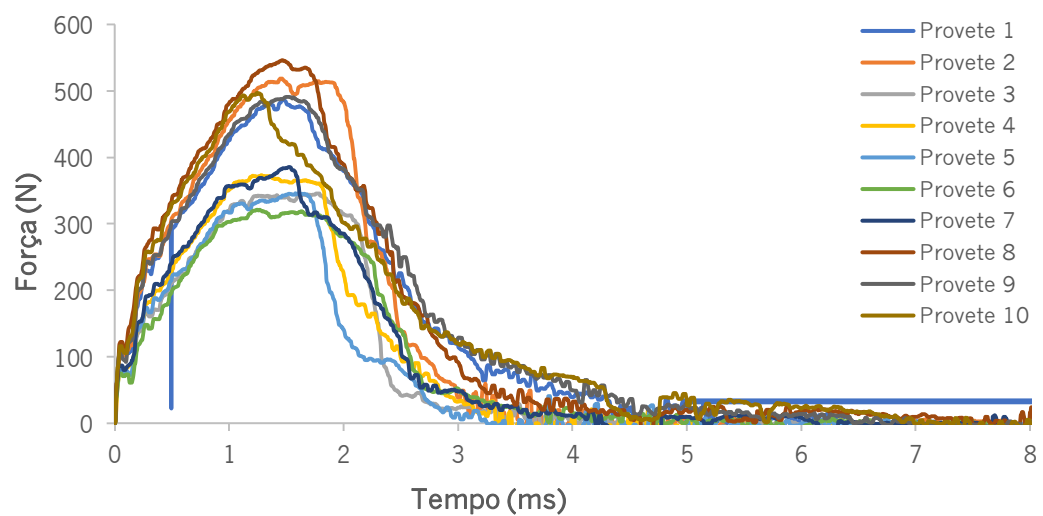


Figura 102. Gráficos força-tempo das peças de PEMD/cortiça processadas com um PIAT=225°C

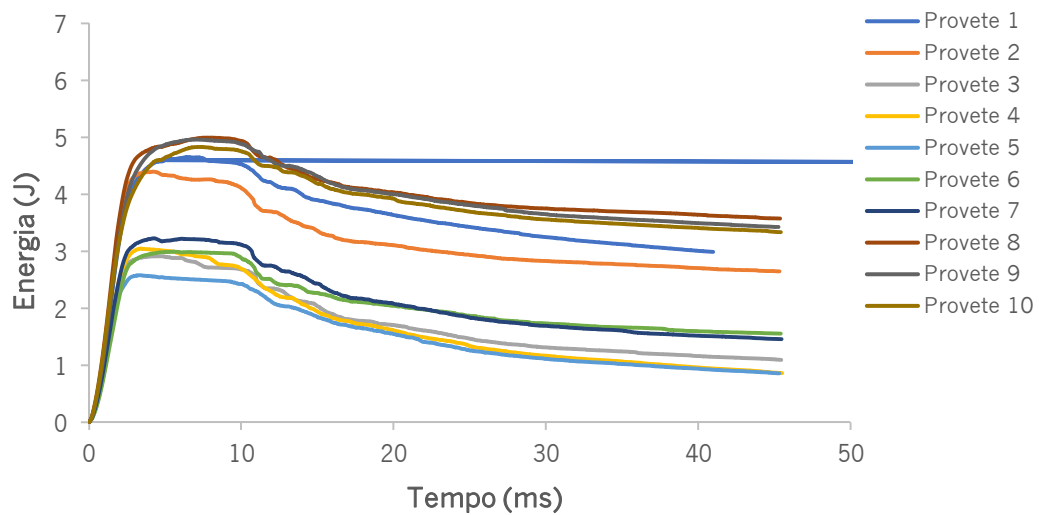


Figura 103. Gráficos energia-tempo das peças de PEMD/cortiça processadas com um PIAT=225°C

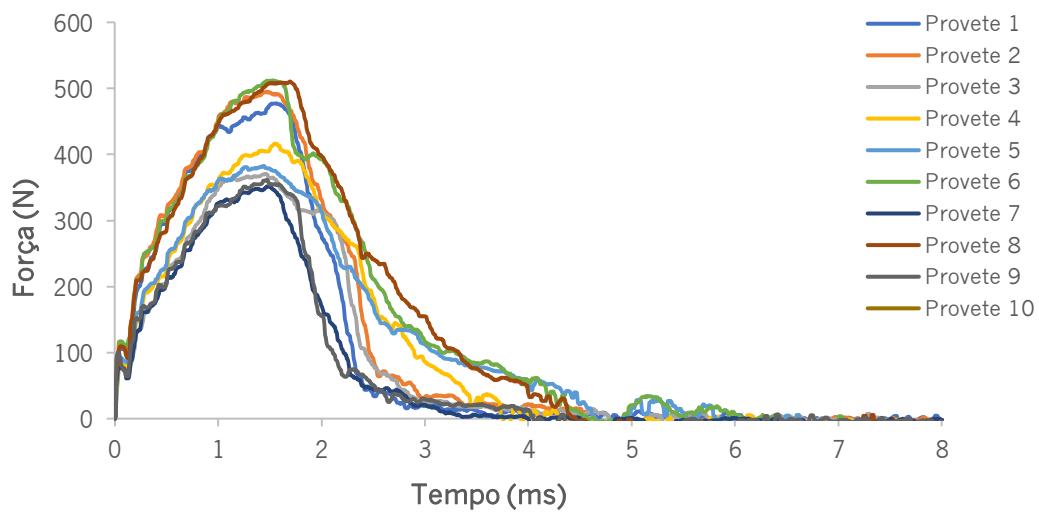


Figura 104. Gráficos força-tempo das peças de PEMD/cortiça processadas com um PIAT=235°C

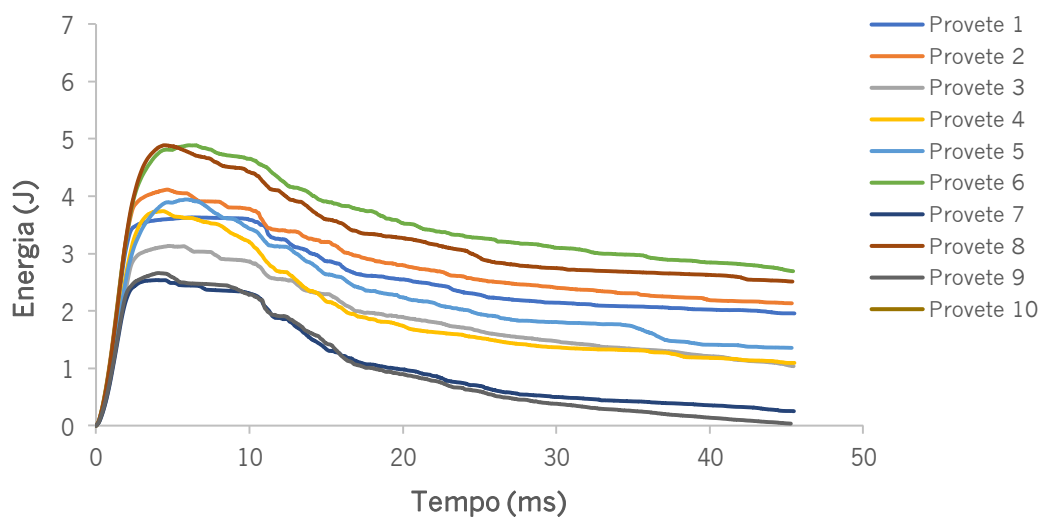


Figura 105. Gráficos energia-tempo das peças de PEMD/cortiça processadas com um PIAT=235°C

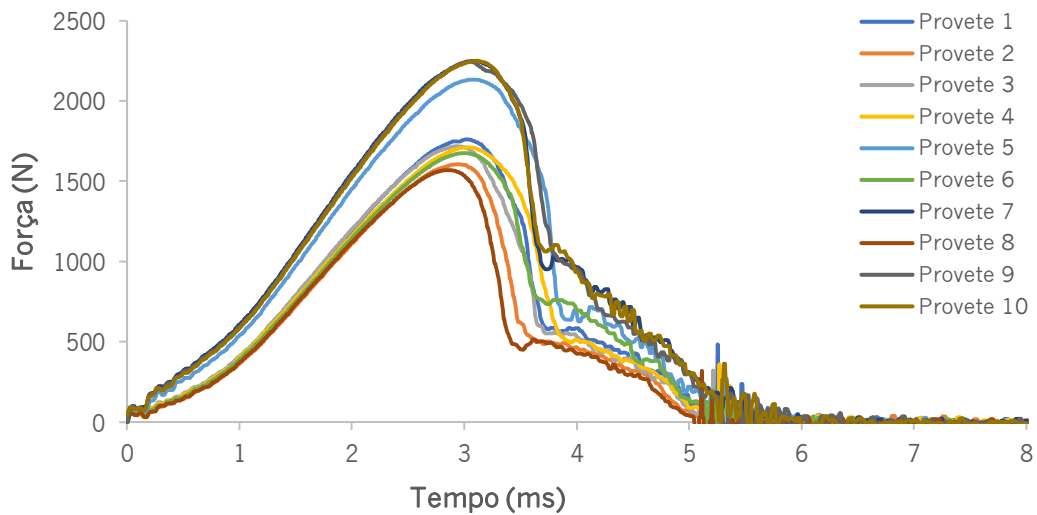


Figura 106. Gráficos força-tempo das peças de PEBD virgem processadas com um PIAT=185°C

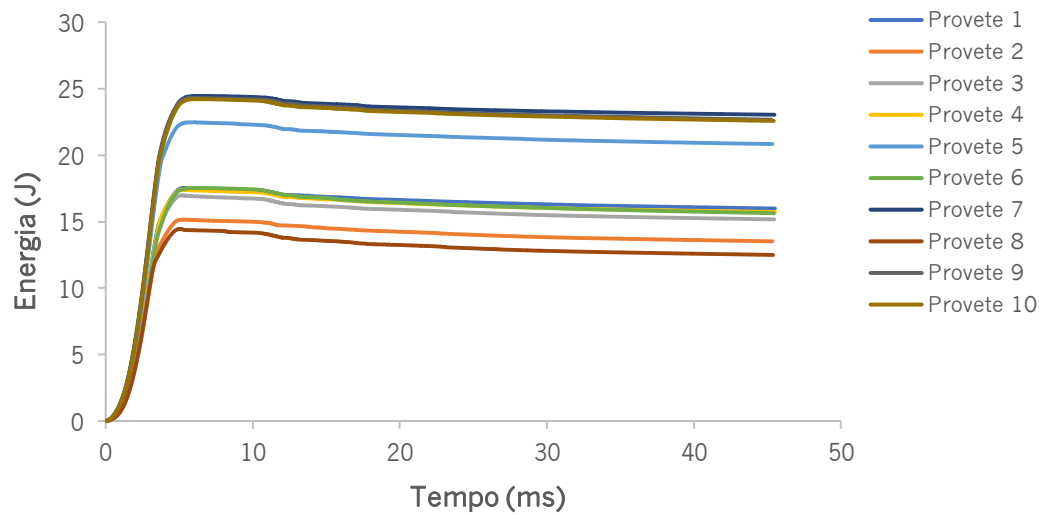


Figura 107. Gráficos energia-tempo das peças de PEBD virgem processadas com um PIAT=185°C

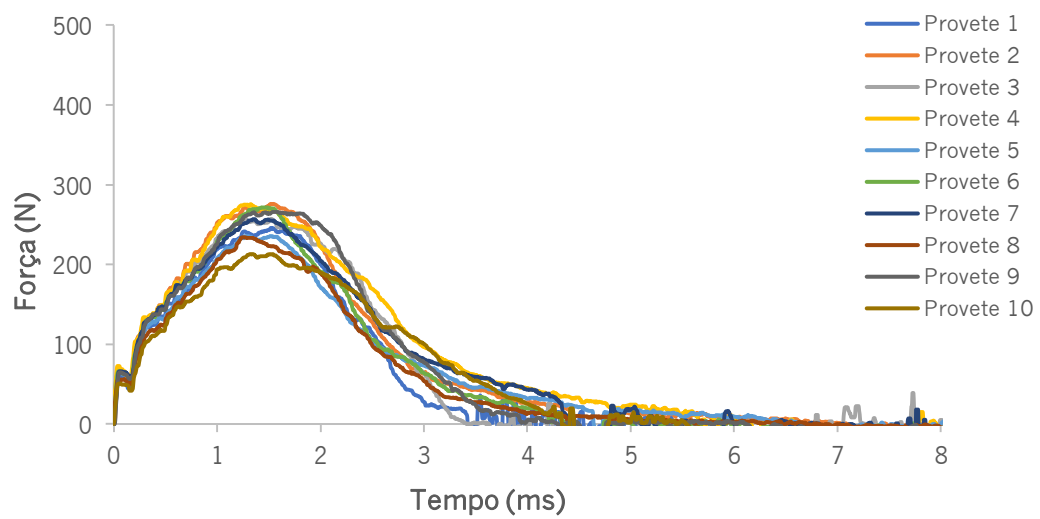


Figura 108. Gráficos força-tempo das peças de PEBD/cortiça processadas com um PIAT=185°C

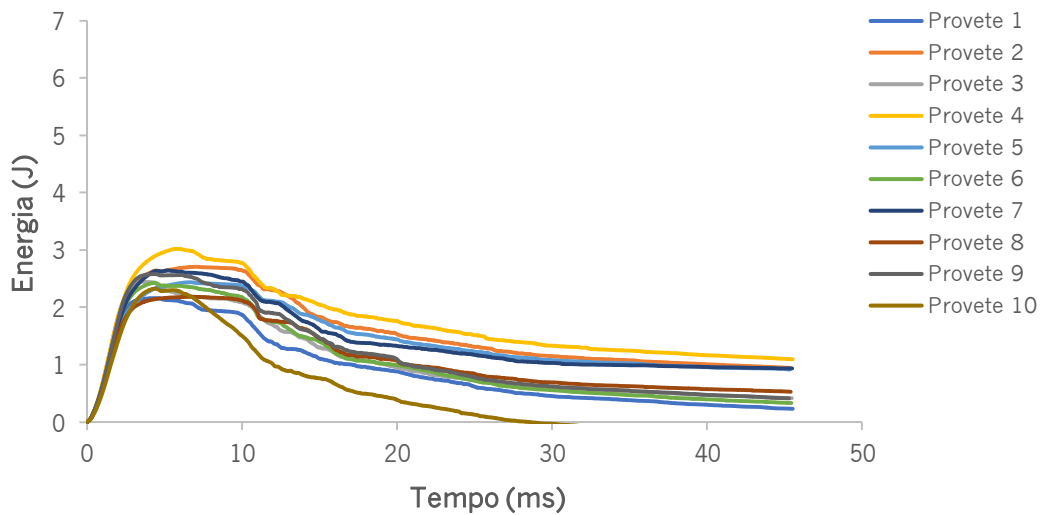


Figura 109. Gráficos energia-tempo das peças de PEBD/cortiça processadas com um PIAT=185°C

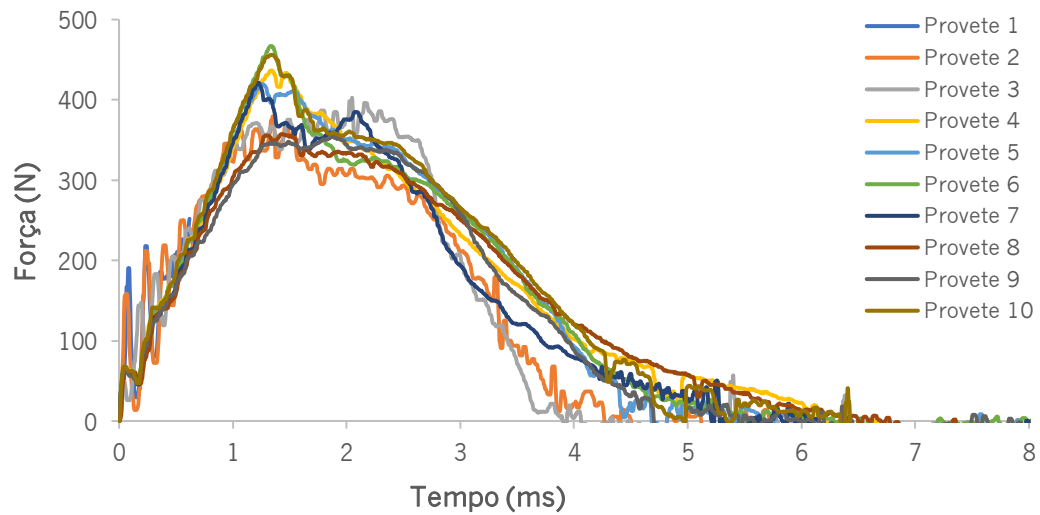


Figura 110. Gráficos força-tempo das peças de PEBD/cortiça pré-extrudido processadas com um PIAT=185°C

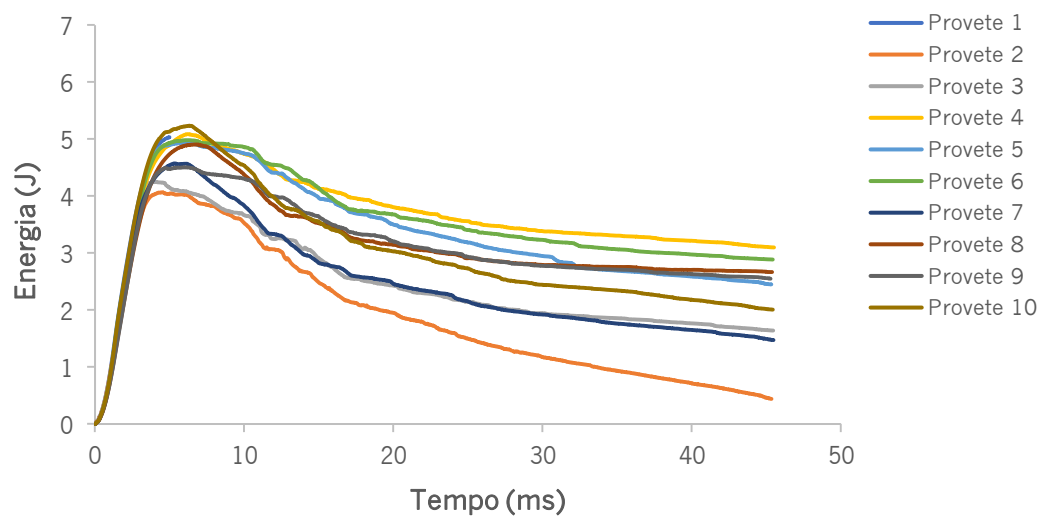


Figura 111. Gráficos energia-tempo das peças de PEBD/cortiça pré-extrudido processadas com um PIAT=185°C

Tabela 31. Medições dos valores médios obtidos no teste ao impacto por queda de dardo das peças de PEHD virgem e de PEHD/10% cortiça

Amostra	PIAT [° C]						
	PEHD virgem	185	195	205	215	225	235
Força máxima [N]	2919,97 ± 446,85	318,69 ± 46,24	377,62 ± 68,64	349,06 ± 56,50	382,33 ± 64,09	430,91 ± 79,91	430,98 ± 63,67
Energia à máxima força [J]	21,04 ± 4,09	1,51 ± 0,33	1,76 ± 0,42	1,50 ± 0,31	1,83 ± 0,36	1,91 ± 0,37	2,03 ± 0,39
Deslocamento à máxima força [mm]	13,91 ± 0,32	6,65 ± 0,67	6,61 ± 0,66	6,27 ± 0,69	6,77 ± 0,64	6,41 ± 0,68	6,69 ± 0,33
Metade da força máxima real [N]	1460,29 ± 225,22	159,34 ± 23,12	188,63 ± 34,01	174,89 ± 28,39	191,08 ± 31,91	215,52 ± 39,85	215,27 ± 31,77
Energia a metade da força [J]	7,15 ± 8,69	1,85 ± 1,17	1,43 ± 1,59	1,41 ± 1,33	0,85 ± 1,34	1,77 ± 1,67	2,74 ± 1,03

Tabela 32. Medições dos valores médios obtidos no teste ao impacto por queda de dardo das peças de PEBD virgem, de PEBD/cortiça pré-extrudido e por mistura a seco

	PEBD virgem	PEBD/10% cortiça	PEBD/cortiça pré-extrudido
Força máxima [N]	1891,22 ± 274,05	253,13 ± 19,69	398,50 ± 59,83
Energia à máxima força [J]	12,03 ± 2,27	1,05 ± 0,17	1,43 ± 0,52
Deslocamento à máxima força [mm]	13,19 ± 0,30	6,21 ± 0,48	6,10 ± 1,60
Metade da força máxima real [N]	946,41 ± 136,70	126,48 ± 9,77	196,86 ± 30,518
Energia a metade da força [J]	2,80 ± 0,53	0,68 ± 0,87	2,45 ± 1,78